



700  
0430  
1752  
0400

PATENT  
0649-320P

THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Tetsuo NAKAMURA et al. Conf.: Unknown  
Appl. No.: 10/058,285 Group: Unknown  
Filed: January 30, 2002 Examiner: UNKNOWN  
For: SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC MATERIAL

#3  
P.C.  
5-21-02

LETTER

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

MAR 19 2002

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2001-021719	January 30, 2001

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.


If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

RECEIVED  
APR 03 2002  
TC 1700

By

  
Marc S. Weiner, #32,181

MSW/sh  
0649-820P

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

Attachment



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

Tetsuo NAKAMURA et al.  
10/058, 285  
Filed 1/30/02  
Birch, Stewart, Korsch  
+ Birch LLP  
703-205-8000  
649-8200

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 1月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-021719

[ST.10/C]:

[JP2001-021719]

出 願 人

Applicant(s):

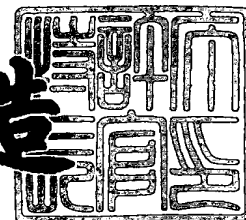
富士写真フイルム株式会社

RECEIVED  
APR 03 2002  
TC 1700

2002年 3月 8日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3015159

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P-36749  
【提出日】 平成13年 1月30日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 G03C 1/12  
【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 中村 哲生

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 森村 公保

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 日置 孝徳

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

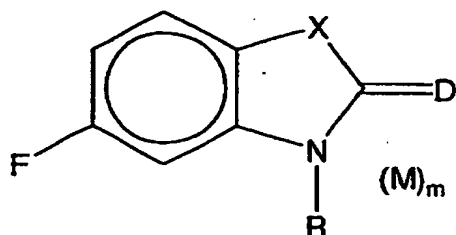
【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に少なくとも 1 層のハロゲン化銀乳剤層を有し、該乳剤層のハロゲン化銀乳剤が下記一般式 (I) の増感色素を少なくとも 2 種含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式 (I)

【化 1】

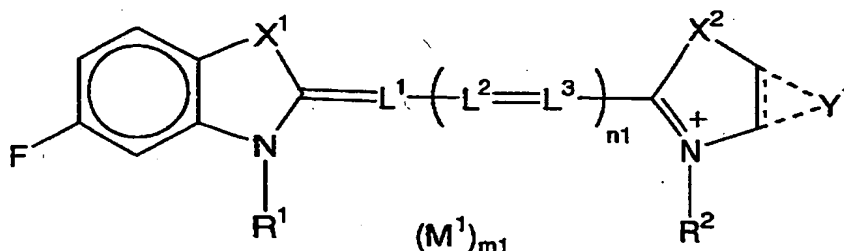


式中、X は酸素原子、硫黄原子、セレン原子または  $\text{NR}'$  を表し、R および  $\text{R}'$  は置換または無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表す。D はメチン色素を形成するのに必要な基を表す。M は対イオンを表し、m は分子内の電荷を中和するのに必要な 0 以上の数を表す。

【請求項 2】 請求項 1 記載の 2 種の増感色素が下記一般式 (II) で表されることを特徴とする請求項 1 記載のハロゲン化銀写真感光材料。

一般式 (II)

【化 2】



式中、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  はそれぞれ酸素原子、硫黄原子、セレン原子または  $\text{NR}^3$  を表し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  はそれぞれ置換または無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表す。 $\text{Y}^1$  は置換基を有してもよい縮合環を表す。 $\text{L}^1$ 、 $\text{L}^2$

、 $L^3$ はそれぞれメチン基を表し、 $n^1$ は0、1、2または3を表すが、 $n^1$ が2または3の場合は繰り返される $L^2$ 、 $L^3$ は互いに同一でも異なってもよい。 $M^1$ は対イオンを表し、 $m^1$ は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

【請求項3】 請求項2記載の2種の増感色素の $n^1$ が同一であることを特徴とする請求項2記載のハロゲン化銀写真感光材料。

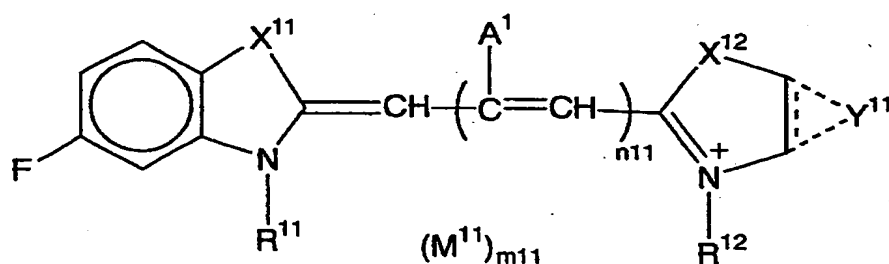
【請求項4】 請求項1～3記載の2種の増感色素がそれぞれ少なくとも2つの解離性基を持つことを特徴とする請求項1～3の何れかに記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項5】 請求項4記載の増感色素が少なくとも1つの $-SO_3H$ と少なくとも1つの $-SO_3H$ 以外の解離性基を持つことを特徴とする請求項4記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項6】 請求項1～5記載のハロゲン化銀写真感光材料において、少なくとも1層の乳剤層のハロゲン化銀乳剤が、少なくとも1種の下記一般式(III)で表される増感色素と、少なくとも1種の下記一般式(IV)で表される増感色素を含有することを特徴とする請求項1～5記載の何れかに記載のハロゲン化銀写真感光材料。

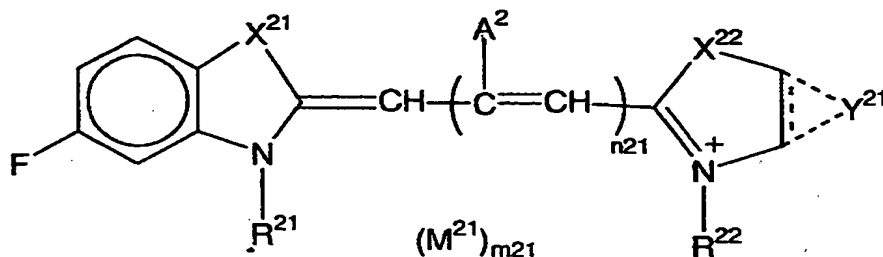
一般式(III)

【化3】



一般式(IV)

## 【化 4】



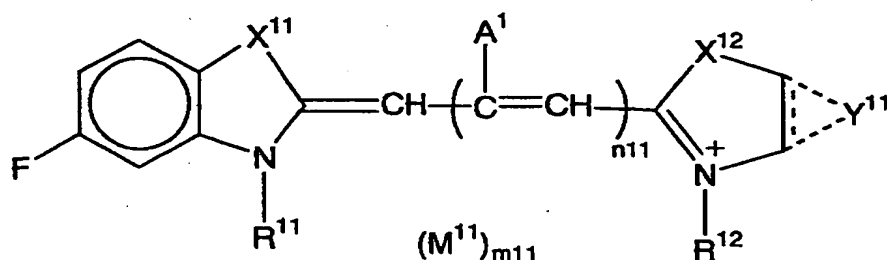
式(III)中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は置換または無置換のアルキル基を表し、このうち少なくとも一方は $-SO_3H$ 以外の解離性基で置換されている。 $X^{11}$ 、 $X^{12}$ はそれぞれ酸素原子、硫黄原子を表し、 $Y^{11}$ は置換基を有してもよい縮合ナフタレン環を表す。 $A^1$ は水素原子または無置換アルキル基を表し、 $n^{11}$ は0または1を表し、 $M^{11}$ は対イオンを表し、 $m^{11}$ は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

式(IV)中、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ は置換または無置換のアルキル基を表し、このうち少なくとも一方は $-SO_3H$ 以外の解離性基で置換されている。 $X^{21}$ 、 $X^{22}$ はそれぞれ酸素原子、硫黄原子を表し、 $Y^{21}$ は置換基を有してもよい縮合ベンゼン環を表す。 $A^2$ は水素原子または無置換アルキル基を表し、 $n^{21}$ は0または1を表し、 $M^{21}$ は対イオンを表し、 $m^{21}$ は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

【請求項7】 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有し、該乳剤層のハロゲン化銀乳剤が下記一般式(III)で表されるシアニン色素を少なくとも1種含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(III)

## 【化 5】



式(III)中、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>は置換または無置換のアルキル基を表し、このうち少なくとも一方は-SO<sub>3</sub>H以外の解離性基で置換されている。X<sup>11</sup>、X<sup>12</sup>はそれぞれ酸素原子、硫黄原子を表し、Y<sup>11</sup>は置換基を有してもよい縮合ナフタレン環を表す。A<sup>1</sup>は水素原子または無置換アルキル基を表し、n<sup>11</sup>は0または1を表し、M<sup>11</sup>は対イオンを表し、m<sup>11</sup>は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

【請求項 8】 請求項 1～7 記載のハロゲン化銀写真感光材料において、乳剤中のハロゲン化銀粒子の全投影面積の 50%以上がアスペクト比 2 以上の平板状粒子であることを特徴とする請求項 1～7 記載のハロゲン化銀写真感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明はハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。さらに詳しくは、高感度で迅速処理においても処理後の残色の少ないハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

## 【0002】

## 【従来技術】

従来から、ハロゲン化銀写真感光材料の高感度化、および処理後の残色低減のために、多大の努力がなされてきた。写真に高感度、高画質化を求められる一方で、写真処理の迅速化の要求、環境問題に対する廃液量低減の要求などが近年特に強まっており、被りや残色等の悪影響を生じさせずに、ハロゲン化銀粒子を高感度に分光増感する技術の重要性はますます高まっている。



分光増感のために用いられる増感色素は、ハロゲン化銀写真感光材料の性能に大きな影響を与えることが知られている。増感色素においては、構造上の僅かな違いが、感度・被り・保存安定性・処理後の残存着色（残色）などの写真性能に大きな影響を与え、また増感色素を2種以上併用することによっても写真性能に大きな影響を与えるが、その効果を事前に予測するのは困難であり、従来から多くの研究者は数多くの増感色素を合成し、また数多くの増感色素の併用を検討してその写真性能を調べる努力をしてきた。しかし、依然として写真性能を予想することができないのが現状である。

平板状ハロゲン化銀粒子は体積に対する表面積（比表面積）が大きく、増感色素を多量に吸着できる点で分光増感にとっては好ましく、感度／粒状比の改良にも有効であるが、それだけ処理後の色素の残存（残色）が多くなり、残色の問題がレギュラー粒子よりも深刻となる。

一方、写真処理においては処理時間を短縮することが望まれているが、処理時間を短縮すると乳剤中で使用している増感色素の残存量は増大し、残色の問題は一層深刻となる。また現像所によっては組成の変動した処理液での処理や低温での水洗が行われることがあり、その時にも深刻な残色が発生することがある。したがって、増感色素の残色を低減する技術が強く望まれていた。

### 【 0 0 0 3 】

増感色素の残色は色素の親疎水性に大きく依存する。即ち色素を親水的にするほど残色は少なくなる傾向にあるが、一方で色素のハロゲン化銀粒子表面に対する吸着力が低下して、感度低下、保存性悪化など写真性能への悪影響が現れるため過度に色素を親水的にすることは好ましくない。つまり写真性能を保ちつつ残色を低減するには色素の親疎水性を最適に選んでやる必要がある。本発明者らは既に特願平 1 1 - 2 4 6 1 2 2 において、増感色素の各置換基を最適に選択することによって写真性能と残色低減が両立可能であることを開示している。

しかしながら、平板状ハロゲン化銀粒子のアスペクト比のアップや増感色素添加量の一層の増加といった要因によって別の問題が現れるようになってきた。つまり平板状粒子に対して多量の増感色素を添加した場合、高い被覆率で吸着した増感色素によりゼラチンの保護コロイド性が損なわれ、とりわけアスペクト比の

高い平板状粒子では主平面同士が接触し合一することによって粒子の凝集が起こりやすくなるため、乳剤の溶解経時でのカブリ上昇や感度低下、粒状性の悪化などの副作用が発生することが明らかとなってきた。これらの問題に対する解決策としては、特開平6-332091号に記載されているような、実質的に非溶解性のヨウ臭化銀微粒子乳剤を、ハロゲン化銀乳剤の化学増感時またはそれ以降に添加する方法が知られているが、この方法はどの乳剤にも適用できるものではなく、これに代わる方法が求められていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、高感度で迅速処理や悪条件での処理においても処理後の残色の少ないハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明の課題は鋭意研究を行なった結果、下記の(1)～(11)によって達成することができた。すなわち、

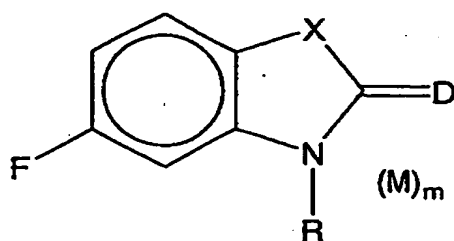
【0006】

(1) 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有し、該乳剤層のハロゲン化銀乳剤が下記一般式(I)の増感色素を少なくとも2種含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(I)

【0007】

【化6】



【0008】

式中、Xは酸素原子、硫黄原子、セレン原子またはNR'を表し、RおよびR'

は置換または無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表す。Dはメチン色素（増感色素）を形成するのに必要な基を表す。Mは対イオンを表し、 $m$ は分子内の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表す。

【0009】

(2) 前記(1)に記載の2種の増感色素が、いずれもシアニン色素であることを特徴とする上記(1)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

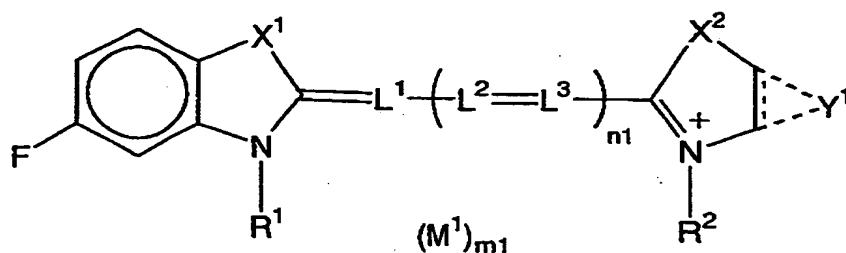
【0010】

(3) 前記(1)または(2)に記載の2種の増感色素が下記一般式(II)で表されることを特徴とする上記(1)または(2)記載のハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(II)

【0011】

【化7】



【0012】

式中、 $X^1$ 、 $X^2$ はそれぞれ酸素原子、硫黄原子、セレン原子または $NR^3$ を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ はそれぞれ置換または無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表す。 $Y^1$ は置換基を有してもよい縮合環を表す。 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ はそれぞれメチン基を表し、 $n^1$ は0、1、2または3を表すが、 $n^1$ が2または3の場合は繰り返される $L^2$ 、 $L^3$ は互いに同一でも異なってもよい。 $M^1$ は対イオンを表し、 $m^1$ は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

【0013】

(4) 前記(3)に記載の2種の増感色素の $n^1$ が同一であることを特徴とす

る上記（３）に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0014】

（５） 前記（３）に記載の２種の増感色素において、 $X^1$ 、 $X^2$ はそれぞれ酸素原子、硫黄原子の内から選ばれることを特徴とする上記（３）に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0015】

（６） 前記（１）、（２）、（３）、（４）または（５）に記載の２種の増感色素がそれぞれ少なくとも２つの解離性基を持つことを特徴とする上記（１）、（２）、（３）、（４）または（５）に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0016】

（７） 前記（６）に記載の増感色素が少なくとも１つの $-SO_3H$ と少なくとも１つの $-SO_3H$ 以外の解離性基を持つことを特徴とする上記（６）に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0017】

（８） 前記（７）に記載の増感色素において、 $-SO_3H$ 以外の解離性基が $-COOH$ 、 $-CONHSO_2Z$ 、 $-SO_2NHCOZ$ 、 $-SO_2NHSO_2Z$ 、 $-CONHCOZ$ より選ばれることを特徴とする（７）に記載のハロゲン化銀写真感光材料。式中、 $Z$ はアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロシクリルオキシ基、アミノ基を表す。

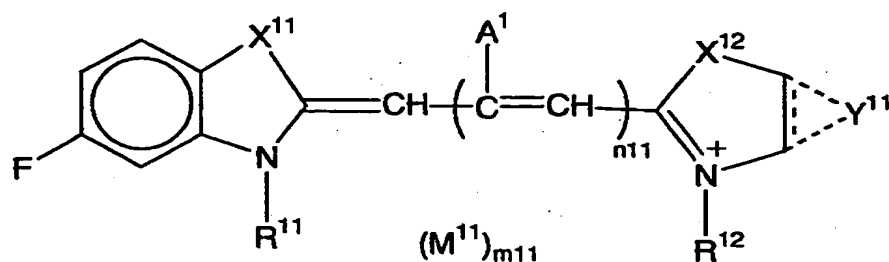
【0018】

（９） 支持体上に少なくとも１層のハロゲン化銀乳剤層を有し、該乳剤層のハロゲン化銀乳剤が下記一般式（III）で表されるシアニン色素を少なくとも１種含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式（III）

【0019】

## 【化 8】



## 【0020】

式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は置換または無置換のアルキル基を表し、このうち少なくとも一方は $-SO_3H$ 以外の解離性基で置換されている。 $X^{11}$ 、 $X^{12}$ はそれぞれ酸素原子、硫黄原子を表し、 $Y^{11}$ は置換基を有してもよい縮合ナフタレン環を表す。 $A^1$ は水素原子または無置換アルキル基を表し、 $n^{11}$ は0または1を表し、 $M^{11}$ は対イオンを表し、 $m^{11}$ は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

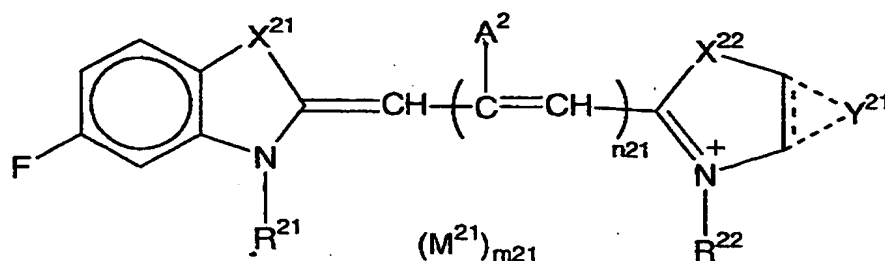
## 【0021】

(10) 前記(1)～(9)に記載のハロゲン化銀写真感光材料において、少なくとも1層の乳剤層のハロゲン化銀乳剤が、少なくとも1種の上記一般式(II I)で表される増感色素と、少なくとも1種の下記一般式(IV)で表される増感色素を含有することを特徴とする上記(1)～(9)の何れかに記載のハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(IV)

## 【0022】

## 【化 9】



## 【0023】

式中、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ は置換または無置換のアルキル基を表し、このうち少なくとも一方は $-SO_3H$ 以外の解離性基で置換されている。 $X^{21}$ 、 $X^{22}$ はそれぞれ酸素原子、硫黄原子を表し、 $Y^{21}$ は置換基を有してもよい縮合ベンゼン環を表す。 $A^{21}$ は水素原子または無置換アルキル基を表し、 $n^{21}$ は0または1を表し、 $M^{21}$ は対イオンを表し、 $m^{21}$ は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

## 【0024】

(11) 前記(1)～(10)に記載のハロゲン化銀写真感光材料において、一般式(I)で表される増感色素を含有する乳剤中のハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上がアスペクト比2以上の平板状粒子であることを特徴とする上記(1)～(10)の何れかに記載のハロゲン化銀写真感光材料。

## 【0025】

(12) 前記(1)～(11)に記載のハロゲン化銀写真感光材料において、一般式(I)で表される増感色素を含有する乳剤がセレン増感剤で化学増感されていることを特徴とする上記(1)～(11)の何れかに記載のハロゲン化銀写真感光材料。

## 【0026】

## 【発明の実施の形態】

以下に本発明に使用する増感色素について説明する。

本発明において、特定の部分を「基」と称した場合には、当該部分はそれ自体が置換されていなくても、一種以上の(可能な最多数までの)置換基で置換されていても良いことを意味する。例えば、「アルキル基」とは置換または無置換のアルキル基を意味する。また、本発明における化合物に使用できる置換基は、置換の有無にかかわらず、どのような置換基でも含まれる。

## 【0027】

置換基をVとすると、Vで示される置換基としては特に制限は無いが、例えばハロゲン原子、アルキル基〔(シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基を含む)、またアルケニル基(シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基及びトリシクロアルケニル基を含む)、アルキニル基も含むこととする〕、アリール基、複素

環基（ヘテロ環基とも言う）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アンモニオ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルおよびアリールスルフィニル基、アルキルおよびアリールスルホニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールおよびヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスホ基、シリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基、その他公知の置換基が例として挙げられる。

## 【0028】

さらに詳しくは、Vはハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、アルキル基〔直鎖、分岐、環状の置換または無置換のアルキル基を表す。それらは、アルキル基（好ましくは炭素数1～30のアルキル基、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、*n*-オクチル、エイコシル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～30の置換または無置換のシクロアルキル基、例えばシクロヘキシル、シクロペンチル、4-*n*-ドデシルシクロヘキシル）、ビスシクロアルキル基（好ましくは炭素数5～30の置換または無置換のビスシクロアルキル基、例えばビスシクロ[1.2.2]ヘプタン-2-イル、ビスシクロ[2.2.2]オクタン-3-イル）、さらに環構造が多いトリシクロ構造なども包含するものである。以下に説明する置換基の中のアルキル基（例えばアルキルチオ基のアルキル基）はこのような概念のアルキル基に加え、下記のアルケニル基、シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基、アルキニル基等も含むものとする。〕、アルケニル基〔直鎖、分岐、環状の置換または無置換のアルケニル基を表す。それらはアルケニル基（好ましくは炭素数2～30の置換または無置換のアルケニル基、例えばビニル、アリル、プレニル

、ゲラニル、オレイル)、シクロアルケニル基(好ましくは炭素数3~30の置換または無置換のシクロアルケニル基、例えば2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル)、ビシクロアルケニル基(置換または無置換のビシクロアルケニル基、好ましくは炭素数5~30の置換または無置換のビシクロアルケニル基、例えばビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-1-イル、ビシクロ[2.2.2]オクト-2-エン-4-イル)を包含するものである。]、アルキニル基(好ましくは炭素数2~30の置換または無置換のアルキニル基、例えばエチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基)、アリール基(好ましくは炭素数6~30の置換または無置換のアリール基、例えばフェニル、p-トリル、ナフチル、m-クロロフェニル、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル)、複素環基(好ましくは5~6員の置換または無置換の、芳香族または非芳香族の複素環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、さらに好ましくは炭素数3~30の5~6員の芳香族の複素環基、例えば2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル、なお1-メチル-2-ピリジニオ、1-メチル-2-キノリニオのようなカチオン性複素環基でもよい)、

## 【0029】

シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~30の置換または無置換のアルコキシ基、例えばメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、t-ブトキシ、n-オクチルオキシ、2-メトキシエトキシ)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~30の置換または無置換のアリールオキシ基、例えばフェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ)、シリルオキシ基(好ましくは炭素数3~20のシリルオキシ基、例えばトリメチルシリルオキシ、t-ブチルジメチルシリルオキシ)、ヘテロ環オキシ基(好ましくは炭素数2~30の置換または無置換のヘテロ環オキシ基、例えば1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アシルオキシ基(好ましくはホルミルオキシ基、炭素数2~30の置換または無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6~30の置換または無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えばホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベン



ゾイルオキシ、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ)、カルバモイルオキシ基 (好ましくは炭素数1~30の置換または無置換のカルバモイルオキシ基、例えばN,N-ジメチルカルバモイルオキシ、N,N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、N,N-ジ-n-オクチルアミノカルボニルオキシ、N-n-オクチルカルバモイルオキシ)、アルコキシカルボニルオキシ基 (好ましくは炭素数2~30の置換または無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、t-ブトキシカルボニルオキシ、n-オクチルカルボニルオキシ)、アリアルオキシカルボニルオキシ基 (好ましくは炭素数7~30の置換または無置換のアリアルオキシカルボニルオキシ基、例えばフェノキシカルボニルオキシ、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ)、

#### 【0030】

アミノ基 (好ましくはアミノ基、炭素数1~30の置換または無置換のアルキルアミノ基、炭素数6~30の置換または無置換のアニリノ基、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、N-メチルアニリノ、ジフェニルアミノ)、アンモニオ基 (好ましくはアンモニオ基、炭素数1~30の置換または無置換のアルキル、アリアル、ヘテロ環が置換したアンモニオ基、例えばトリメチルアンモニオ、トリエチルアンモニオ、ジフェニルメチルアンモニオ)、アシルアミノ基 (好ましくはホルミルアミノ基、炭素数1~30の置換または無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6~30の置換または無置換のアリアルカルボニルアミノ基、例えばホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、3,4,5-トリ-n-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ)、アミノカルボニルアミノ基 (好ましくは炭素数1~30の置換または無置換のアミノカルボニルアミノ基、例えばカルバモイルアミノ、N,N-ジメチルアミノカルボニルアミノ、N,N-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ)、アルコキシカルボニルアミノ基 (好ましくは炭素数2~30の置換または無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えばメトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、t-ブトキシカルボニルアミノ、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、N-メチルメトキシカルボニルアミノ)

、アリアルオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数7～30の置換または無置換のアリアルオキシカルボニルアミノ基、例えばフェノキシカルボニルアミノ、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ、m-（n-オクチルオキシ）フェノキシカルボニルアミノ）、スルファモイルアミノ基（好ましくは炭素数0～30の置換または無置換のスルファモイルアミノ基、例えばスルファモイルアミノ、N,N-ジメチルアミノスルホニルアミノ、N-n-オクチルアミノスルホニルアミノ）、アルキルおよびアリアルスルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1～30の置換または無置換のアルキルスルホニルアミノ基、炭素数6～30の置換または無置換のアリアルスルホニルアミノ基、例えばメチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2,3,5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ、p-メチルフェニルスルホニルアミノ）、

## 【0031】

メルカプト基、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～30の置換または無置換のアルキルチオ基、例えばメチルチオ、エチルチオ、n-ヘキサデシルチオ）、アリアルチオ基（好ましくは炭素数6～30の置換または無置換のアリアルチオ基、例えばフェニルチオ、p-クロロフェニルチオ、m-メトキシフェニルチオ）、ヘテロ環チオ基（好ましくは炭素数2～30の置換または無置換のヘテロ環チオ基、例えば2-ベンゾチアゾリルチオ、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ）、スルファモイル基（好ましくは炭素数0～30の置換または無置換のスルファモイル基、例えばN-エチルスルファモイル、N-（3-ドデシルオキシプロピル）スルファモイル、N,N-ジメチルスルファモイル、N-アセチルスルファモイル、N-ベンゾイルスルファモイル、N-（N'-フェニルカルバモイル）スルファモイル）、スルホ基、アルキルおよびアリアルスルフィニル基（好ましくは炭素数1～30の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、6～30の置換または無置換のアリアルスルフィニル基、例えばメチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、p-メチルフェニルスルフィニル）、アルキルおよびアリアルスルホニル基（好ましくは炭素数1～30の置換または無置換のアルキルスルホニル基、6～30の置換または無置換のアリアルスルホニル基、例えばメチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル、p-メチルフェニルスルホニル

）、アシル基（好ましくはホルミル基、炭素数 2 ～ 3 0 の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素数 7 ～ 3 0 の置換または無置換のアリールカルボニル基、炭素数 4 ～ 3 0 の置換または無置換の炭素原子でカルボニル基と結合しているヘテロ環カルボニル基、例えばアセチル、ピバロイル、2-クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、p-n-オクチルオキシフェニルカルボニル、2-ピリジルカルボニル、2-フリルカルボニル）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数 7 ～ 3 0 の置換または無置換のアリールオキシカルボニル基、例えばフェノキシカルボニル、o-クロロフェノキシカルボニル、m-ニトロフェノキシカルボニル、p-t-ブチルフェノキシカルボニル）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2 ～ 3 0 の置換または無置換アルコキシカルボニル基、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、n-オクタデシルオキシカルボニル）、カルバモイル基（好ましくは炭素数 1 ～ 3 0 の置換または無置換のカルバモイル基、例えばカルバモイル、N-メチルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル、N,N-ジ-n-オクチルカルバモイル、N-（メチルスルホニル）カルバモイル）、

## 【 0 0 3 2 】

アリールおよびヘテロ環アゾ基（好ましくは炭素数 6 ～ 3 0 の置換または無置換のアリールアゾ基、炭素数 3 ～ 3 0 の置換または無置換のヘテロ環アゾ基、例えばフェニルアゾ、p-クロロフェニルアゾ、5-エチルチオ-1,3,4-チアジアゾール-2-イルアゾ）、イミド基（好ましくはN-スクシンイミド、N-フタルイミド）、ホスフィノ基（好ましくは炭素数 2 ～ 3 0 の置換または無置換のホスフィノ基、例えばジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ）、ホスフィニル基（好ましくは炭素数 2 ～ 3 0 の置換または無置換のホスフィニル基、例えばホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニル）、ホスフィニルオキシ基（好ましくは炭素数 2 ～ 3 0 の置換または無置換のホスフィニルオキシ基、例えばジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ）、ホスフィニルアミノ基（好ましくは炭素数 2 ～ 3 0 の置換または無置換のホスフィニルアミノ基、例えばジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ）、ホスホ基、シリル基（好ま

しくは炭素数 3～30 の置換または無置換のシリル基、例えばトリメチルシリル、*t*-ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル)、ヒドラジノ基(好ましくは炭素数 0～30 の置換または無置換のヒドラジノ基、例えばトリメチルヒドラジノ)、ウレイド基(好ましくは炭素数 0～30 の置換または無置換のウレイド基、例えば *N,N*-ジメチルウレイド)を表す。

#### 【0033】

また、2つのVが連結して、環(芳香族または非芳香族の、炭化水素環または複素環。これらはさらに組み合わされて多環縮合環を形成することができる。例えばベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、イソキノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチン環、フェノチアジン環、フェナジン環、が挙げられる。)が縮合した構造をとることもできる。

#### 【0034】

上記の置換基Vの中で水素原子を有するものは、これを取り去りさらに上記の置換基で置換されていてもよい。そのような複合置換基の例としては、アシルスルファモイル基、アルキルおよびアリアルスルホニルカルバモイル基が挙げられる。その例としては、メチルスルホニルカルバモイル、*p*-メチルフェニルスルホニルカルバモイル、アセチルスルファモイル、ベンゾイルスルファモイル基が挙げられる。

#### 【0035】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料で用いられる増感色素は一般式(I)のよう表され、少なくとも1層の乳剤層中の同一乳剤に、互いに同一でない2種類の色素を含んでいる。以下に一般式(I)の増感色素について詳細に説明する。

## 【0036】

式(I)中、Xは酸素原子、硫黄原子、セレン原子またはNR'を表し、R'は置換または無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表すが、Xは好ましくは酸素原子、硫黄原子である。

## 【0037】

RおよびR'は置換または無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表す。

RおよびR'で表されるアルキル基は、炭素数1~18、好ましくは1~7、特に好ましくは1~4の無置換アルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、オクタデシル)、または炭素数1~18、好ましくは1~7、特に好ましくは1~4の置換アルキル基(置換基としては、前記Vで表される各置換基(アリール基、不飽和炭化水素基、カルボキシ基、スルホ基、スルファト基、シアノ基、ハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、複素環基、アルキルスルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、アシルスルファモイル基、アルキルスルホニルスルファモイル基など、さらに置換されてよい)が挙げられる)である。

## 【0038】

RおよびR'で表されるアリール基は、炭素数6~20、好ましくは炭素数6~15、さらに好ましくは炭素数6~10の無置換アリール基(例えばフェニル、1-ナフチル)、または炭素数6~26、好ましくは炭素数6~21、さらに好ましくは炭素数6~16の置換アリール基(置換基としては、前記Vで表される各置換基(アルキル基およびアリール基、不飽和炭化水素基、カルボキシ基、スルホ基、スルファト基、シアノ基、ハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、複素環

基、アルキルスルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、アシルスルファモイル基、アルキルスルホニルスルファモイル基など、さらに置換されてよい）が挙げられる}であり、好ましくはフェニル基である。

## 【 0 0 3 9 】

RおよびR'で表される複素環基は、炭素数1～20、好ましくは炭素数1～15、さらに好ましくは炭素数1～10の無置換複素環基（例えばピロール、フラン、チオフェン）、または炭素数1～26、好ましくは炭素数1～21、さらに好ましくは炭素数1～16の置換複素環基（置換基としては、前記Vで表される各置換基が挙げられる}である。

## 【 0 0 4 0 】

RおよびR'は好ましくは、酸基または解離性プロトンを有する基（解離（例えばプロトンなどの解離）によりアニオン性基となりえる基、すなわち負電荷を有することができる基であり、例えばpH5～10の間で90%以上解離するプロトン解離性酸性基、具体的にはカルボキシ基、スルホ基、ホスホン酸基、ボロン酸基、あるいは $-\text{CONHSO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 、 $-\text{CONHCO}-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHCO}-$ 等）が置換した基であり、より好ましくは前記の酸基または解離性プロトンを有する基で置換されたアルキル基であり、さらに好ましくはカルボキシ基、スルホ基、アルキルスルホニルカルバモイル基（例えばメタンスルホニルカルボニル）、アシルカルバモイル基（例えばアセチルカルバモイル）、アシルスルファモイル基（例えばアセチルスルファモイル）、アルキルスルホニルスルファモイル基（例えばメタンスルホニルスルファモイル）のいずれかを含んでいる置換アルキル基である。特に好ましくは、カルボキシメチル基、2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、3-スルホブチル基、4-スルホブチル基、またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基である。

## 【 0 0 4 1 】

Mは色素のイオン電荷を中性にするために必要であるとき、陽イオンまたは陰イオンの存在を示すために式の中に含まれている。ある色素が陽イオン、陰イオンであるか、あるいは正味のイオン電荷を持つかどうかは、その置換基に依存する。典型的な陽イオンとしては水素イオン（ $\text{H}^+$ ）、アルカリ金属イオン（例

例えばナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン)、アルカリ土類金属イオン(例えばカルシウムイオン)などの無機陽イオン、アンモニウムイオン(例えば、アンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、エチルピリジニウムイオン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムイオン)などの有機イオンが挙げられる。陰イオンは無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、ハロゲン化物陰イオン(例えばフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン)、置換アリールスルホン酸イオン(例えばp-トルエンスルホン酸イオン、p-クロルベンゼンスルホン酸イオン)、アリールジスルホン酸イオン(例えば1,3-ベンゼンスルホン酸イオン、1,5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2,6-ナフタレンジスルホン酸イオン)、アルキル硫酸イオン(例えばメチル硫酸イオン)、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。さらに、イオン性ポリマーまたは色素と逆電荷を有する他の色素を用いてもよい。

好ましい陽イオンは、ナトリウムイオン、カリウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、エチルピリジニウムイオン、メチルピリジニウムイオンである。好ましい陰イオンは過塩素酸イオン、ヨウ化物イオン、臭化物イオン、置換アリールスルホン酸イオン(例えばp-トルエンスルホン酸イオン)である。

mは電荷を均衡させるのに必要な0以上の数を表し、分子内塩を形成する場合は0である。好ましくは0以上4以下の数である。

#### 【0042】

Dはメチン色素を形成するのに必要な基であり、Dによりいかなるメチン色素を形成することも可能であるが、好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、アロポーラ一色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素などが挙げられる。これらの色素の詳細については、F.M.Hamer著「Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds」、John Wiley & Sons社—ニューヨーク、ロンドン、1964年

刊、D.M.Sturmer著「Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry」、第18章、第14節、第482～515頁などに記載されている。

好ましい色素の一般式としては、米国特許第5,994,051号第32～36欄記載の一般式、および同第5,747,236号第30～34欄記載の一般式が挙げられる。また、シアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素の一般式は、米国特許第5,340,694号第21～22欄の(XI)、(XII)、(XIII)に示されているもの(ただし、 $n_{12}$ ,  $n_{15}$ ,  $n_{17}$ ,  $n_{18}$ の数は限定せず、0以上の整数(好ましくは4以下))が好ましい。好ましくはシアニン、メロシアニン、ロダシアニン色素であり、さらに好ましくはシアニン色素である。

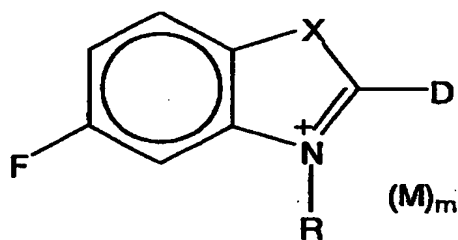
【0043】

また、一般式(I)において、Dによりシアニン色素が形成される場合などは、下記一般式(I')のような共鳴式で表現することも可能である。

一般式(I')

【0044】

【化10】



【0045】

次に、本発明で用いる増感色素について、さらに詳細に説明する。

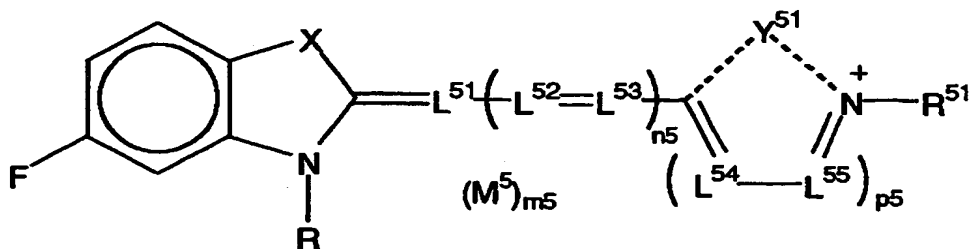
本発明では同一乳剤中に上記の一般式(I)で表されるような増感色素を少なくとも2種含有している。さらに好ましいのは前記一般式(I)で表される2種の増感色素が、下記一般式(V)、(VI)、(VII)、(VIII)から選ばれたメチン色素である場合である。

一般式(V)

【0046】



## 【化11】



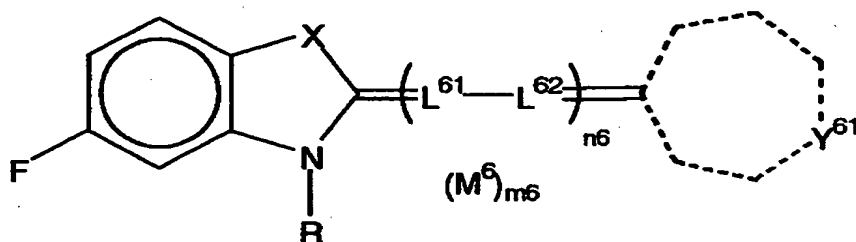
## 【0047】

式(V)中、XおよびRは式(I)と同義であり、 $L^{51}$ 、 $L^{52}$ 、 $L^{53}$ 、 $L^{54}$ および $L^{55}$ はメチン基を表す。 $p^5$ は0または1を表す。 $n^5$ は0、1、2、3または4を表す。 $Y^{51}$ は5～6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表し、さらに他の炭素環または複素環が縮環していても置換基を有していてもよい。 $M^5$ は対イオンを表し、 $m^5$ は分子の電荷を中和するのに必要な0以上4以下の数を表す。 $R^{51}$ は置換または無置換の、アルキル基、アリール基、または複素環基を表す。

一般式(VI)

## 【0048】

## 【化12】



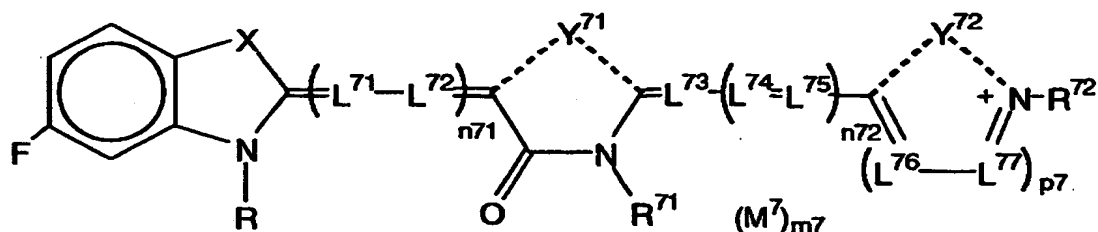
## 【0049】

式(VI)中、XおよびRは式(I)と同義であり、 $L^{61}$ および $L^{62}$ はメチン基を表す。 $n^6$ は0、1、2、3または4を表す。 $Y^{61}$ は酸性核を形成するために必要な原子群を表し、さらに他の炭素環または複素環と縮合していても置換基を有していてもよい。 $M^6$ は対イオンを表し、 $m^6$ は分子の電荷を中和するのに必要な0以上4以下の数を表す。

一般式(VII)

【0050】

【化13】



【0051】

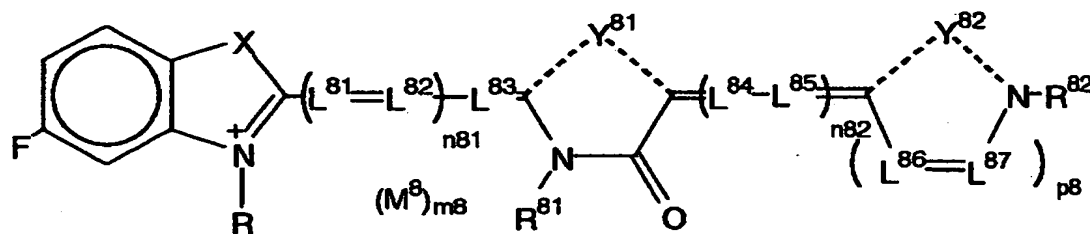
式 (VII) 中、X および R は式 (I) と同義であり、 $L^{71}$ 、 $L^{72}$ 、 $L^{73}$ 、 $L^{74}$ 、 $L^{75}$ 、 $L^{76}$  および  $L^{77}$  はメチン基を表す。 $p^7$  は 0 または 1 を表す。 $n^{71}$  および  $n^{72}$  は 0、1、2、3 または 4 を表す。 $Y^{71}$  および  $Y^{72}$  は 5～6 員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表し、置換基を有していてもよい。ただし  $Y^{72}$  にはさらに他の炭素環または複素環が縮環していてもよい。 $M^7$  は対イオンを表し、 $m^7$  は分子の電荷を中和するのに必要な 0 以上 4 以下の数を表す。

$R^{71}$  および  $R^{72}$  は置換または無置換の、アルキル基、アリール基、または複素環基を表す。

一般式 (VIII)

【0052】

【化14】



【0053】

式 (VIII) 中、X および R は式 (I) と同義であり、 $L^{81}$ 、 $L^{82}$ 、 $L^{83}$ 、 $L^{84}$ 、 $L^{85}$ 、 $L^{86}$  および  $L^{87}$  はメチン基を表す。 $p^8$  は 0 または 1 を表す。 $n^{81}$  および  $n^{82}$  は 0、1、2、3 または 4 を表す。 $Y^{81}$  および  $Y^{82}$  は 5～6 員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表し、置換基を有していてもよい。ただし  $Y^{82}$

にはさらに他の炭素環または複素環が縮環していてもよい。 $M^8$ は対イオンを表し、 $m^8$ は分子の電荷を中和するのに必要な0以上4以下の数を表す。 $R^{81}$ および $R^{82}$ は置換または無置換の、アルキル基、アリール基、または複素環基を表す。

## 【0054】

一般式(V)、(VI)、(VII)および(VIII)中の $Y^{51}$ 、 $Y^{72}$ および $Y^{82}$ で表される5～6員の含窒素複素環は、さらに他の5～6員の炭素環または複素環と縮合していてもよい。炭素環としてはベンゼン環、ナフタレン環など、複素環としてはフラン環、チオフェン環、などが挙げられる。具体例としては、米国特許第5,340,694号第23～24欄の $Z_{11}$ 、 $Z_{12}$ 、 $Z_{13}$ 、 $Z_{14}$ および $Z_{16}$ の例として挙げられているものと同様なものが挙げられる。

## 【0055】

$Y^{61}$ は非環式または環式の酸性核を形成するために必要な原子群を表すが、いかなる一般のメロシアニン色素の酸性核の形をとることもしできる。好ましい形において $Y^{61}$ のメチン鎖連結位置の隣がチオカルボニル基またはカルボニル基となっている。

ここでいう酸性核とは、例えばT.H.James編「The Theory of the Photographic Process」第4版、MacMillan Publishing社刊、1977年、198頁により定義される。具体的には、米国特許第3,567,719号、同第3,575,869号、同第3,804,634号、同第3,837,862号、同第4,002,480号、同第4,925,777号、特開平3-167546号などに記載されているものが挙げられる。

酸性核が、炭素、窒素およびカルコゲン（典型的には酸素、硫黄、セレンおよびテルル）原子からなる5～6員の含窒素複素環を形成するとき好ましく、次の核が挙げられる。

## 【0056】

2-ピラゾリン-5-オン、ピラゾリジン-3,5-ジオン、イミダゾリン-5-オン、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-イミノオキサゾリジン-4-オン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリン-2,4-ジオン、イソオキサゾリン-5-オン、2-チアゾリン-4-オン、チアゾリジン-4-オン、チアゾリジン-2,4-ジオン

、ローダニン、チアゾリジン-2,4-ジチオン、イソローダニン、インダン-1,3-ジオン、チオフェン-3-オン、チオフェン-3-オン-1,1-ジオキシド、インドリン-2-オン、インドリン-3-オン、2-オキソインダゾリニウム、3-オキソインダゾリニウム、5,7-ジオキソ-6,7-ジヒドロチアゾロ[3,2-a]ピリミジン、シクロヘキサン-1,3-ジオン、3,4-ジヒドロイソキノリン-4-オン、1,3-ジオキサン-4,6-ジオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸、クロマン-2,4-ジオン、インダゾリン-2-オン、ピリド[1,2-a]ピリミジン-1,3-ジオン、ピラゾロ[1,5-b]キナゾロン、ピラゾロ[1,5-a]ベンズイミダゾール、ピラゾロピリドン、1,2,3,4-テトラヒドロキノリン-2,4-ジオン、3-オキソ-2,3-ジヒドロベンゾ[d]チオフェン-1,1-ジオキシド、3-ジシアノメチレン-2,3-ジヒドロベンゾ[d]チオフェン-1,1-ジオキシドの核、およびこれらの核を形成しているカルボニル基またはチオカルボニル基をケトメチレンやシアノメチレンなどの構造を有する活性メチレン化合物の活性メチレン位で置換したエキソメチレン構造を有する核。

## 【 0 0 5 7 】

Y<sup>61</sup>として好ましくはヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリン-2,4-ジオン、チアゾリジン-2,4-ジオン、ローダニン、チアゾリジン-2,4-ジチオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸であり、さらに好ましくは、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸である。特に好ましくは2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニン、バルビツール酸である。

## 【 0 0 5 8 】

Y<sup>71</sup>およびY<sup>81</sup>によって形成される5～6員の含窒素複素環は、Y<sup>61</sup>によって表される複素環からオキソ基、またはチオオキソ基を除いたものである。好ましくはヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリン-2,4-ジオン、チアゾリジン-2,4-ジオン、ローダニン、チアゾリジン-2,4-ジチオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸からオキソ基、またはチオオキソ基を除いたものであり、さらに好ましくは、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニン、バルビツール酸、2-

チオバルピツール酸からオキソ基、またはチオキソ基を除いたものであり、特に好ましくは2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニンからオキソ基、またチオキソ基を除いたものである。

## 【0059】

$R^{51}$ 、 $R^{71}$ 、 $R^{72}$ 、 $R^{81}$ 、 $R^{82}$ および酸性核 $Y^{61}$ の窒素原子上の置換基（があればそれを $R^{61}$ とする）はそれぞれ置換または無置換の、アルキル基、アリール基、複素環基を表し、一般式（I）のメチン色素におけるRの例として挙げた基が好ましい。

$R^{51}$ 、 $R^{61}$ 、 $R^{71}$ 、 $R^{72}$ 、 $R^{81}$ 、 $R^{82}$ はこれらのうち、置換または無置換のアルキル基が好ましく、酸基または解離性プロトンを有する基が置換したアルキル基であることがより好ましい。さらに好ましくはカルボキシル基、スルホ基、あるいは $-\text{CONHSO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 、 $-\text{CONHCO}-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHCO}-$ のいずれかを含んでいる置換アルキル基であり、特に好ましくは、カルボキシメチル基、2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、3-スルホブチル基、4-スルホブチル基、またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基である。

## 【0060】

$L^{51}$ 、 $L^{52}$ 、 $L^{53}$ 、 $L^{54}$ 、 $L^{55}$ 、 $L^{61}$ 、 $L^{62}$ 、 $L^{71}$ 、 $L^{72}$ 、 $L^{73}$ 、 $L^{74}$ 、 $L^{75}$ 、 $L^{76}$ 、 $L^{77}$ 、 $L^{81}$ 、 $L^{82}$ 、 $L^{83}$ 、 $L^{84}$ 、 $L^{85}$ 、 $L^{86}$ および $L^{87}$ はそれぞれ独立にメチン基を表す。これらのメチン基は置換基を有していてもよく、置換基としては前記Vで表される各置換基が挙げられる。

また他のメチン基と環を形成してもよく、あるいは $Y^{51}$ 、 $Y^{61}$ 、 $Y^{71}$ 、 $Y^{72}$ 、 $Y^{81}$ 、 $Y^{82}$ と共に環を形成することもできる。

$L^{54}$ 、 $L^{55}$ 、 $L^{76}$ 、 $L^{77}$ 、 $L^{86}$ および $L^{87}$ として好ましくは、無置換メチン基である。

## 【0061】

$n^5$ 、 $n^6$ 、 $n^{71}$ 、 $n^{72}$ 、 $n^{81}$ および $n^{82}$ は0、1、2、3または4を表し、2以上の時はメチン基が繰り返されるが同一である必要はない。 $n^5$ 、 $n^6$ 、 $n^{71}$  および  $n^{82}$ として好ましくは0、1、2、3であり、さらに好ましくは0、1、2であり、特に好ましくは0または1である。 $n^{72}$ および $n^{81}$ として好ましくは0または1で

あり、さらに好ましくは0である。

【0062】

$p^5$ 、 $p^7$ および $p^8$ はそれぞれ独立に0または1を表す。好ましくは0である。

【0063】

$M^5$ 、 $M^6$ 、 $M^7$ 、 $M^8$ はそれぞれ対イオンを表し、前述のMと同様のものが好ましい。 $m^5$ 、 $m^6$ 、 $m^7$ 、 $m^8$ は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表し、分子内塩を形成する場合には0である。好ましくは0以上4以下の数である。

【0064】

これらのメチン色素のうち最も好ましいのは上記一般式(V)で表されるシアニン色素であり、特に前記一般式(II)で表されるシアニン色素である。以下に一般式(II)で表される色素について詳細に説明する。

【0065】

式(II)中、 $X^1$ 、 $X^2$ はそれぞれ酸素原子、硫黄原子、セレン原子または $NR^3$ を表し、 $R^3$ は置換または無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表すが、 $X^1$ 、 $X^2$ はそれぞれ酸素原子または硫黄原子が好ましい。

【0066】

$Y^1$ で表される縮合環としては、芳香族または非芳香族の、炭化水素環または複素環、あるいはこれらがさらに組み合わさった多環縮合環を挙げることができる。例えばベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、イソキノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、フェナジン環が挙げられ、好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ベンゾフラン環、ベ

ンゾチオフェン環、インドール環であり、より好ましくはベンゼン環またはナフタレン環である。

$Y^1$ の置換基としては前記Vで表される各置換基が挙げられ、アルキル基（例えばメチル）、アリール基（例えばフェニル）、芳香族複素環基（例えば1-ピロリル）、アルコキシ基（例えばメトキシ）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ）、シアノ基、ハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）であることが好ましく、より好ましくはハロゲン原子、特に好ましくは塩素原子または臭素原子である。

#### 【0067】

$R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ で表されるアルキル基、アリール基、複素環基としては、前記一般式（I）の説明中でRの好ましい例として挙げたアルキル基、アリール基または複素環基と同様のものが挙げられる。 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は好ましくは、酸基または解離性プロトンを有する基（具体的にはカルボキシル基、スルホ基、ホスホン酸基、ボロン酸基、あるいは $-\text{CONHSO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 、 $-\text{CONHCO}-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHCO}-$ 等）が置換した基であり、より好ましくは前記の酸基または解離性プロトンを有する基で置換されたアルキル基であり、さらに好ましくはカルボキシル基、スルホ基、アルキルスルホニルカルバモイル基（例えばメタンスルホニルカルボニル）、アシルカルバモイル基（例えばアセチルカルバモイル）、アシルスルファモイル基（例えばアセチルスルファモイル）、アルキルスルホニルスルファモイル基（例えばメタンスルホニルスルファモイル）のいずれかを含んでいる置換アルキル基である。特に好ましくは、カルボキシメチル基、2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、3-スルホブチル基、4-スルホブチル基、またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基である。

#### 【0068】

本発明の同一乳剤層に含まれる2種の増感色素は、それぞれが少なくとも2つの解離性基を持つことが好ましく、解離性基は一般式（II）における $R^1$ 、 $R^2$ または $R^3$ に含まれていることがより好ましい。さらに2つの解離性基のうち、1つはスルホ基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）で、もう1つはスルホ基以外の解離性基であることが好ましい。スルホ基以外の解離性基は $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CONHSO}_2\text{Z}$ 、 $-$

$\text{SO}_2\text{NHCOZ}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}\text{SO}_2\text{Z}$ 、 $-\text{CONHCOZ}$ より選ばれることが特に好ましい。ここでZはアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロシクリルオキシ基、アミノ基を表し、低級アルキル基（例えばメチル、エチル）であることが好ましい。

## 【0069】

$\text{L}^1$ 、 $\text{L}^2$ 、 $\text{L}^3$ で表されるメチン基は無置換または置換されてもよく、置換基としては前記Vで表される各置換基が挙げられる。 $n^1$ が2以上の場合は繰り返される $\text{L}^2$ 、 $\text{L}^3$ は互いに同一でも異なってもよい。好ましくは $n^1$ は0または1であり、 $\text{L}^1$ および $\text{L}^3$ は無置換メチン基、 $\text{L}^2$ は無置換アルキル基で置換されたメチン基であることが好ましい。

## 【0070】

$\text{M}^1$ としては前記一般式(I)のメチン色素におけるMで説明した各イオンを挙げることができ、特に陽イオンであることが好ましい。好ましい陽イオンはナトリウム、カリウム、トリエチルアンモニウム、ピリジニウム、N-エチルピリジニウムである。

$m^1$ は分子内の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表し、分子内塩を形成する場合は0である。好ましくは0、1、2または3である。

## 【0071】

さらに好ましくは、本発明の同一乳剤層に含まれる2種の増感色素はメチン鎖数の等しいシアニン色素であり、特に2種の増感色素が一般式(II)において等しい $n^1$ をとることが好ましい。

## 【0072】

本発明においては特に一般式(III)で表される増感色素の使用が好ましい。

式(III)中、 $\text{R}^{11}$ および $\text{R}^{12}$ で表されるアルキル基としては、前記一般式(I)の説明中でRの好ましい例として挙げたアルキル基と同様のものが挙げられる。 $\text{R}^{11}$ および $\text{R}^{12}$ は好ましくは、酸基または解離性プロトンをもつ基が置換した基であり、 $\text{R}^{11}$ および $\text{R}^{12}$ の少なくとも一方はそれぞれスルホ基以外の解離性基で置換されている。

より好ましくは $\text{R}^{11}$ および $\text{R}^{12}$ の一方はスルホアルキル基（具体的には2-スル



ホエチル基、3-スルホプロピル基、3-スルホブチル基、4-スルホブチル基)であり、もう一方はカルボキシ基、アルキルスルホニルカルバモイル基(例えばメタンスルホニルカルボニル)、アシルカルバモイル基(例えばアセチルカルバモイル)、アシルスルファモイル基(例えばアセチルスルファモイル)、アルキルスルホニルスルファモイル基(例えばメタンスルホニルスルファモイル)のいずれかを含んでいる置換アルキル基(特に好ましくはカルボキシメチル基、またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基)である。

## 【 0 0 7 3 】

$X^{11}$ および $X^{12}$ はそれぞれ酸素原子、硫黄原子を表し、 $R^{11}$ または $R^{12}$ として上記のスルホ基以外の解離性基が置換した基を有する側は硫黄原子であることが好ましい。

$Y^{11}$ は置換基を有してもよい縮合ナフタレン環を表す。置換基としては前記の置換基Vとして挙げた各置換基を挙げることができる。 $Y^{11}$ はナフト[1,2-d]アゾール縮環していることが好ましく、置換基は無いことが好ましい。

## 【 0 0 7 4 】

$n^{11}$ は0または1を表し、より好ましくは1である。

$A^1$ は無置換アルキル基であることが好ましく、より好ましくはメチル基またはエチル基、特に好ましくはエチル基である。

$M^{11}$ としては前記一般式(I)のメチン色素におけるMで説明した各イオンを挙げることができ、特に陽イオンであることが好ましい。好ましい陽イオンはナトリウム、カリウム、トリエチルアンモニウム、ピリジニウム、N-エチルピリジニウムである。

$m^{11}$ は分子内の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表し、分子内塩を形成する場合は0である。好ましくは0、1、2または3であり。より好ましくは0または1である。

## 【 0 0 7 5 】

本発明における2種の増感色素の組み合わせとして特に好ましいものを挙げると、上記一般式(III)の色素と一般式(IV)の色素の組み合わせである。

## 【 0 0 7 6 】

式 (IV) 中、 $R^{21}$  および  $R^{22}$  で表されるアルキル基としては、前記一般式 (I) の説明中で R の好ましい例として挙げたアルキル基と同様のものが挙げられる。 $R^{21}$  および  $R^{22}$  は好ましくは、酸基または解離性プロトンをもつ基が置換した基であり、 $R^{21}$  および  $R^{22}$  の少なくとも一方はそれぞれスルホ基以外の解離性基で置換されている。

より好ましくは  $R^{21}$  および  $R^{22}$  の一方はスルホアルキル基（具体的には 2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、3-スルホブチル基、4-スルホブチル基）であり、もう一方はカルボキシ基、アルキルスルホニルカルバモイル基（例えばメタンスルホニルカルボニル）、アシルカルバモイル基（例えばアセチルカルバモイル）、アシルスルファモイル基（例えばアセチルスルファモイル）、アルキルスルホニルスルファモイル基（例えばメタンスルホニルスルファモイル）のいずれかを含んでいる置換アルキル基（特に好ましくはカルボキシメチル基、またはメタンスルホニルカルバモイルメチル基）である。

#### 【 0 0 7 7 】

$X^{21}$ 、 $X^{22}$  はそれぞれ酸素原子、硫黄原子を表し、 $R^{21}$  および  $R^{22}$  として上記のスルホ基以外の解離性基が置換した基をもつ側は硫黄原子であることが好ましく、より好ましくは両方が硫黄原子である。

$Y^{21}$  は置換基をもつ縮合ベンゼン環を表す。置換基としては前記の置換基 V として挙げた各置換基を挙げることができるが置換基同士が連結して縮合環を形成することはなく、アルキル基（例えばメチル）、アリール基（例えばフェニル）、芳香族複素環基（例えば 1-ピロリル）、アルコキシ基（例えばメトキシ）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ）、シアノ基、ハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）が好ましく、より好ましくはハロゲン原子、特に好ましくは塩素原子または臭素原子である。

#### 【 0 0 7 8 】

$n^{21}$  は 0 または 1 を表し、 $n^{11}$  と等しいことが好ましい。より好ましくは  $n^{11}$ 、 $n^{21}$  はともに 1 である。

$A^2$  は無置換アルキル基であることが好ましく、より好ましくはメチル基またはエチル基、特に好ましくはエチル基である。

$M^{21}$ としては前記一般式 (I) のメチン色素におけるMで説明した各イオンを挙げることができる、特に陽イオンであることが好ましい。好ましい陽イオンはナトリウム、カリウム、トリエチルアンモニウム、ピリジニウム、N-エチルピリジニウムである。

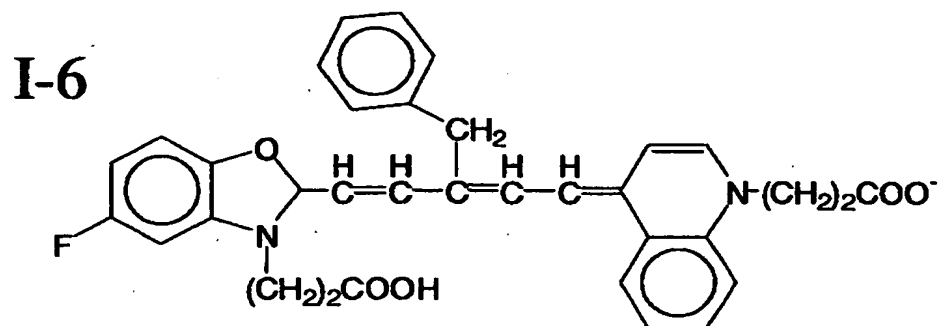
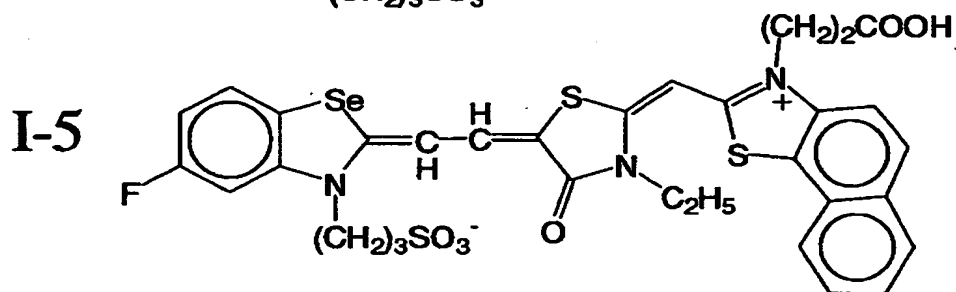
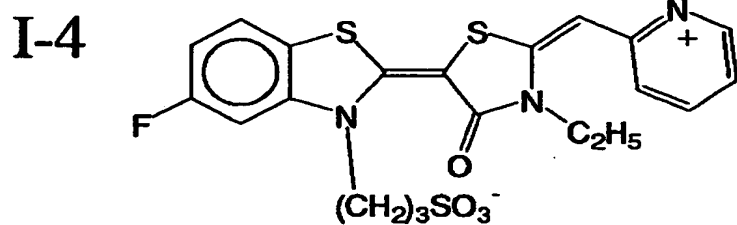
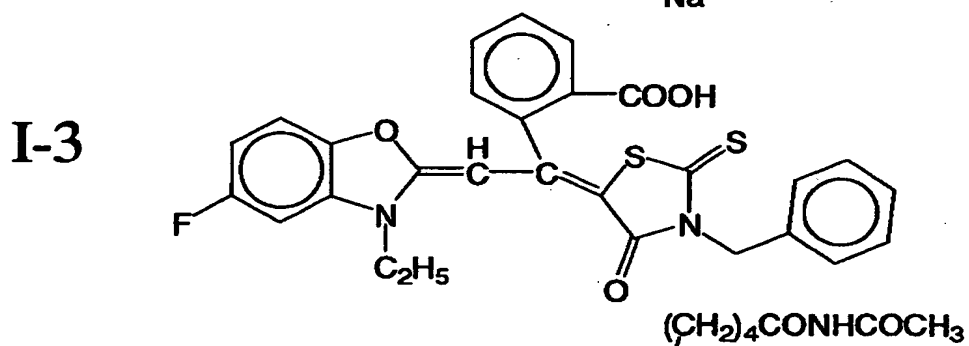
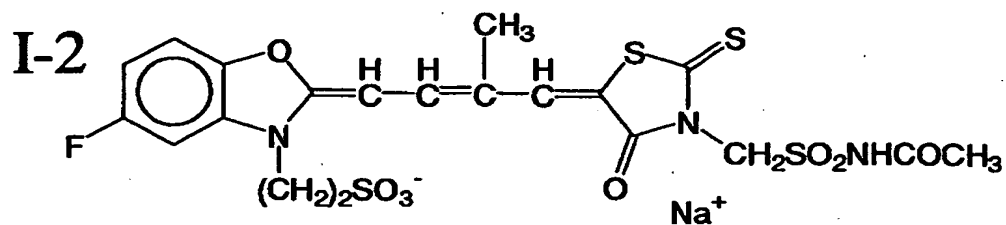
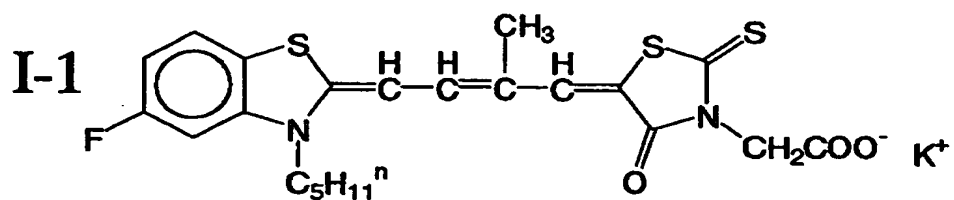
$m^{21}$ は分子内の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表し、分子内塩を形成する場合は0である。好ましくは0、1、2または3であり。より好ましくは0または1である。

【0079】

以下に本発明の増感色素の具体例を示すが、これにより本発明が制限されるわけではない。

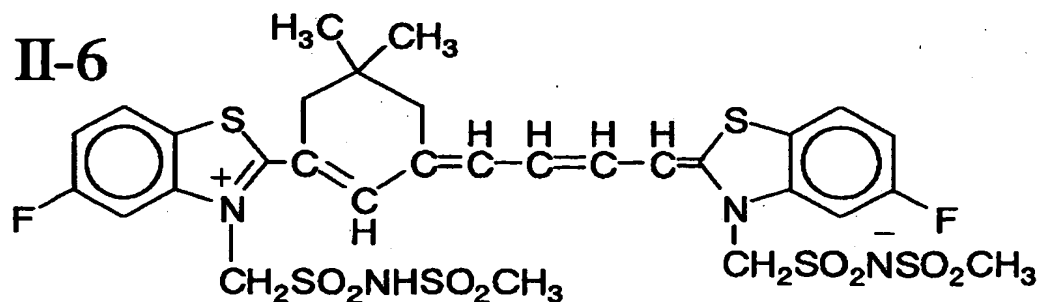
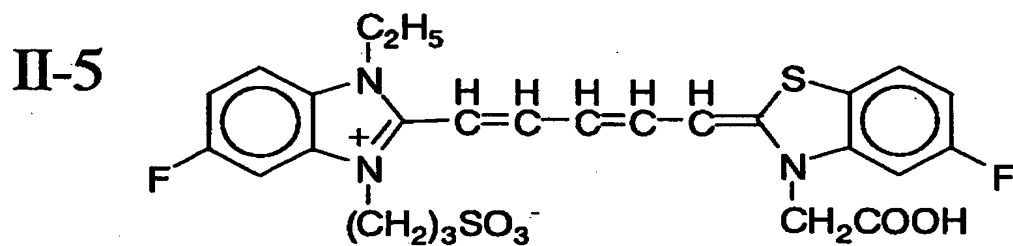
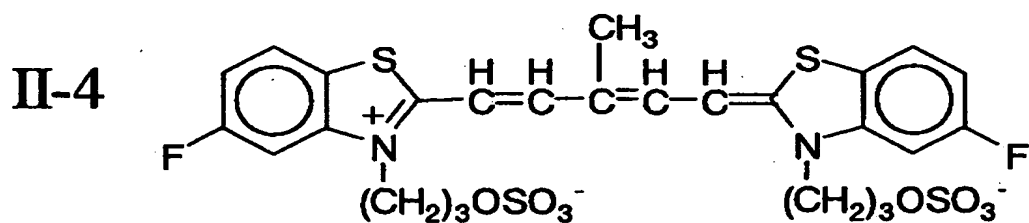
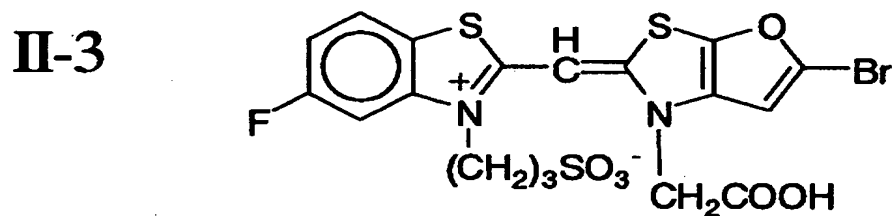
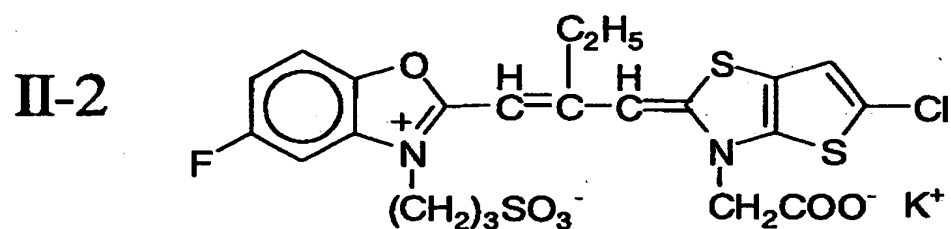
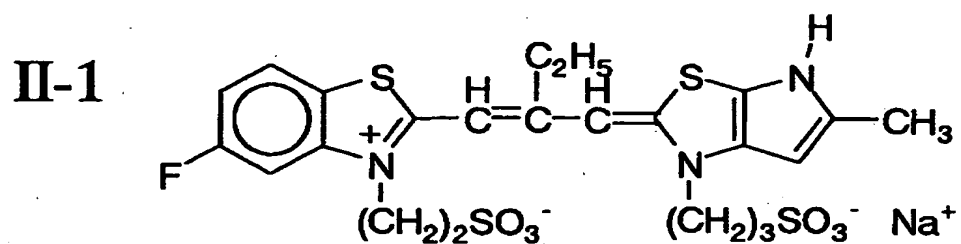
【0080】

【化15】



【0081】

【化16】

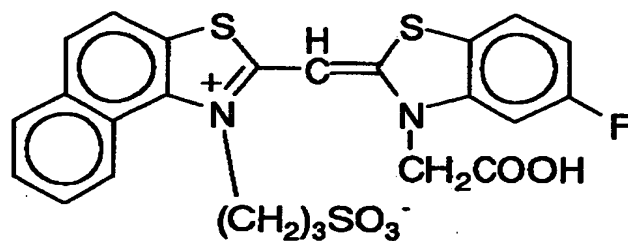


特2001-021719

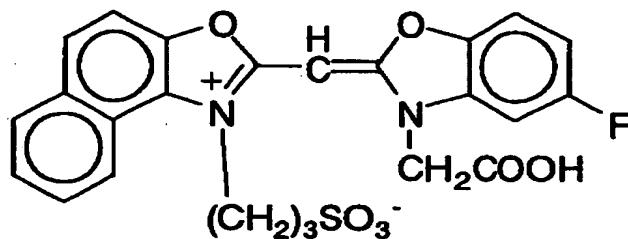
【0082】

【化17】

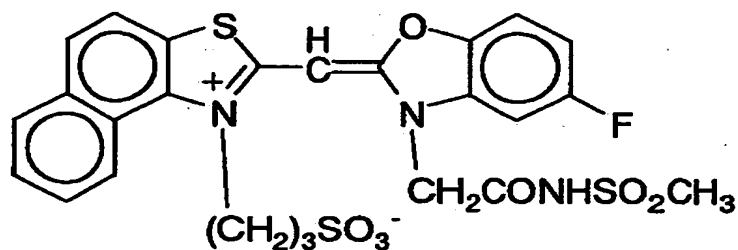
III-1



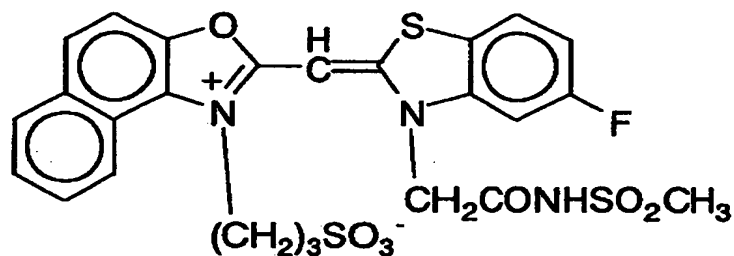
III-2



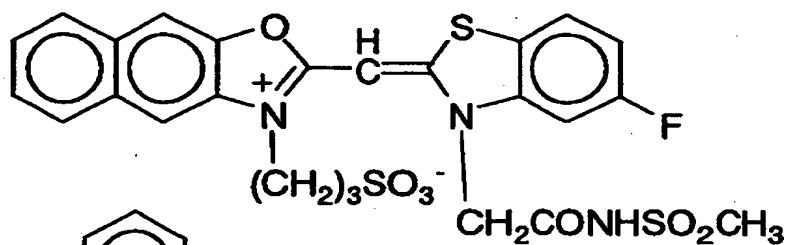
III-3



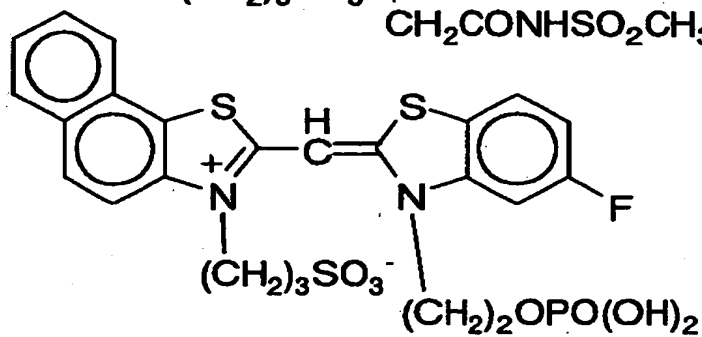
III-4



III-5



III-6

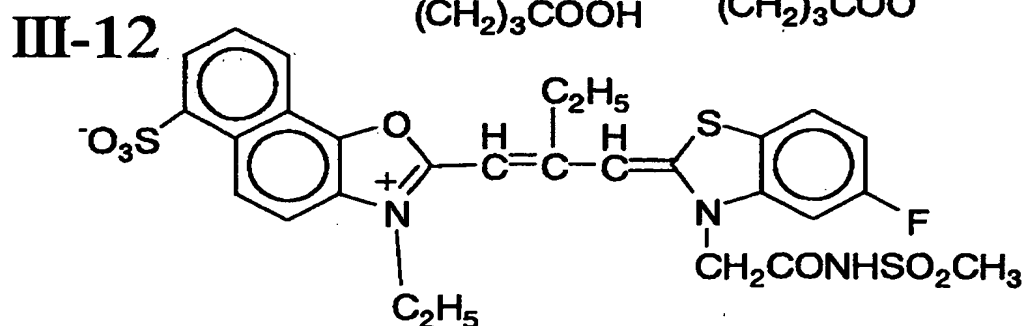
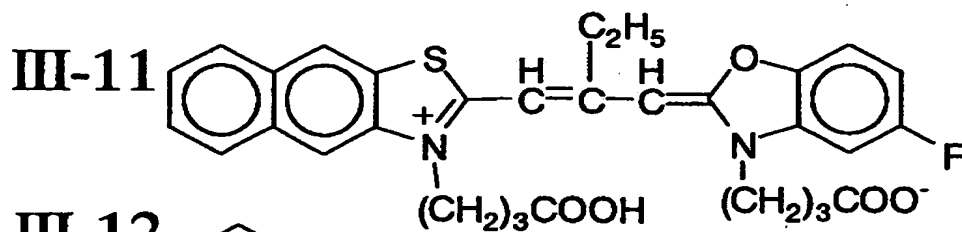
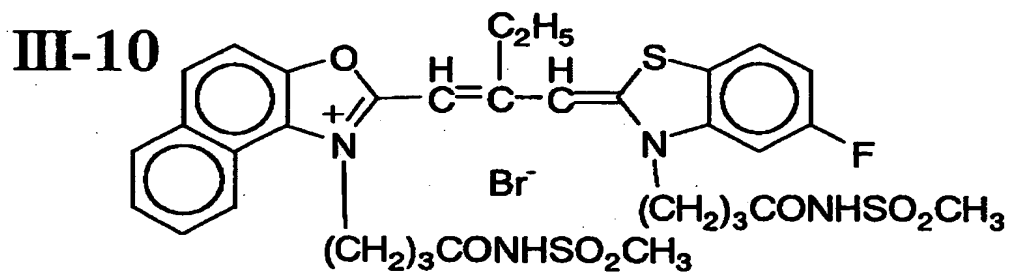
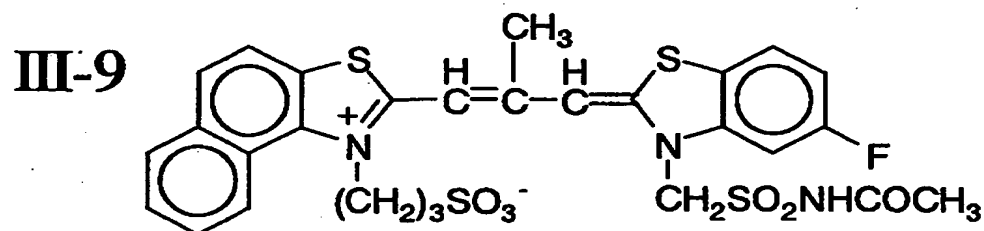
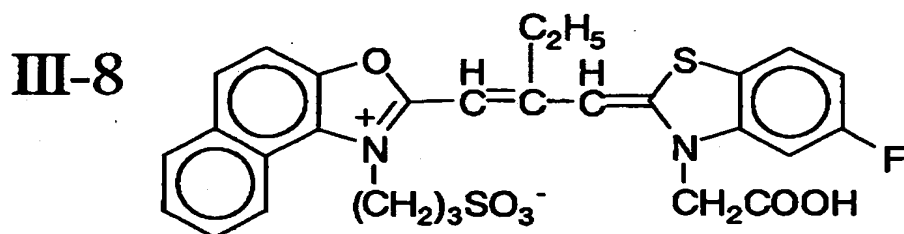
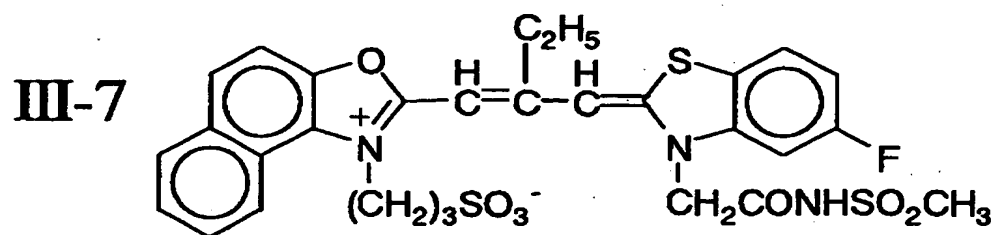


特2001-021719

【0083】

【化18】

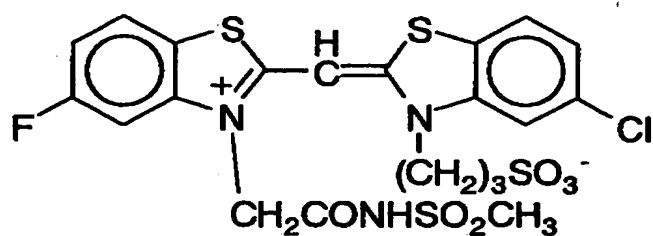




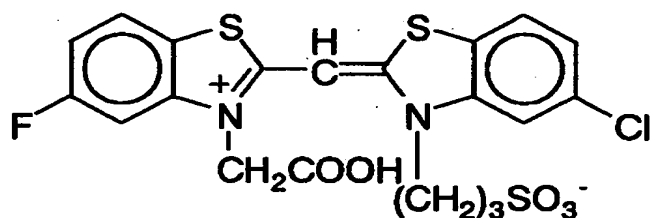
【0084】

【化19】

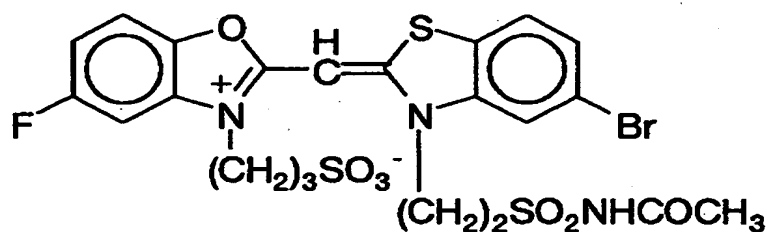
IV-1



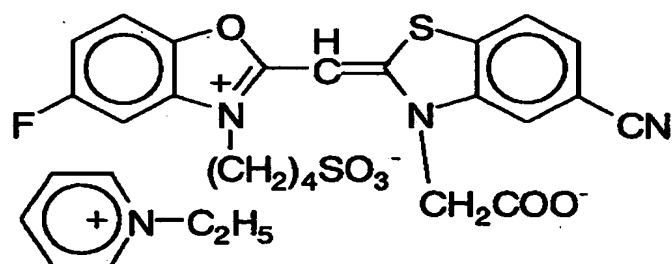
IV-2



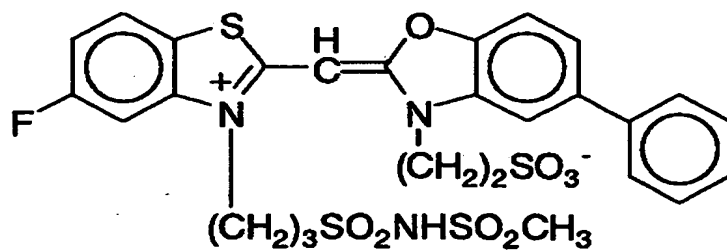
IV-3



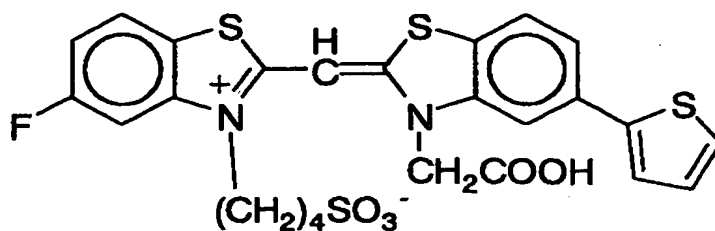
IV-4



IV-5



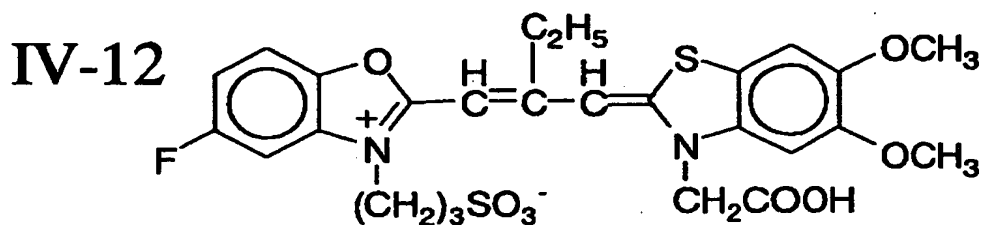
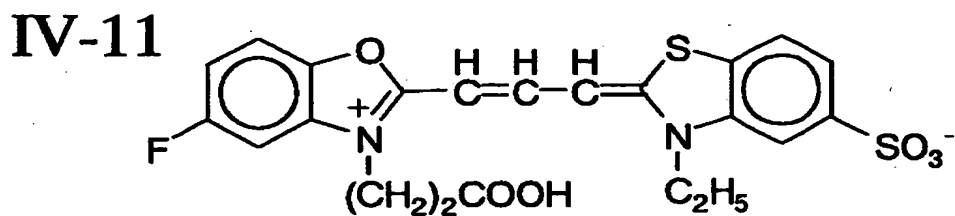
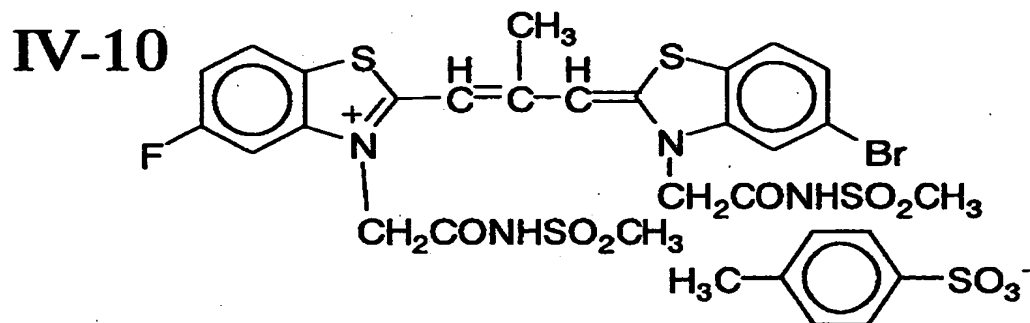
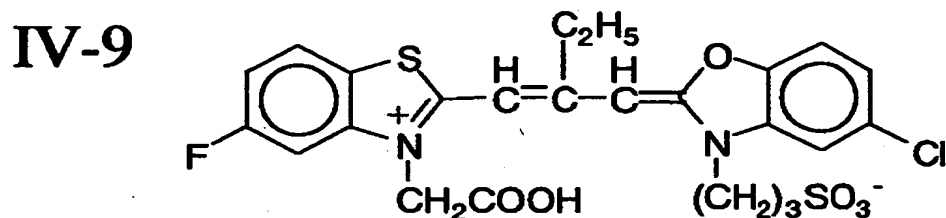
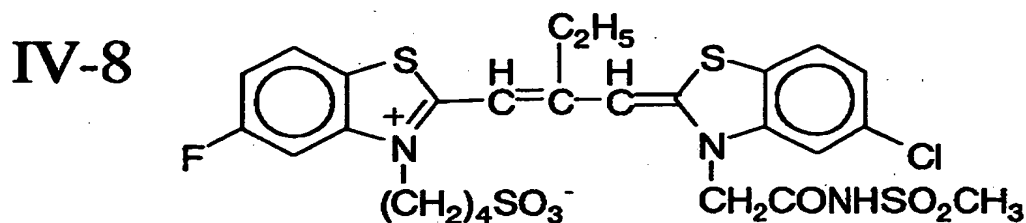
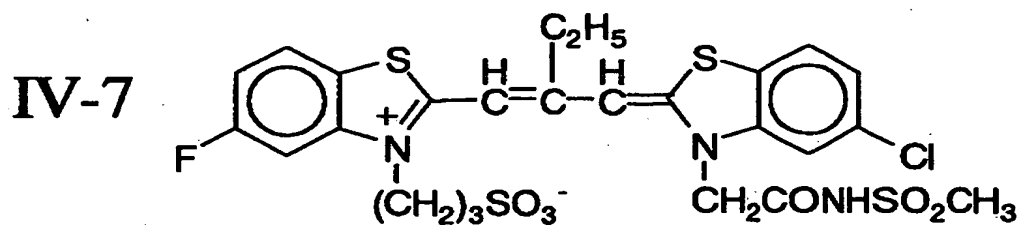
IV-6



特2001-021719

【0085】

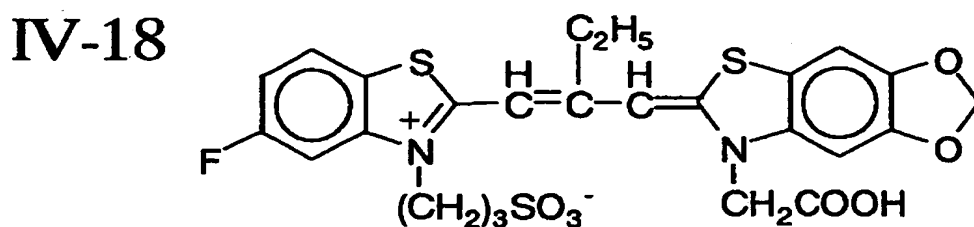
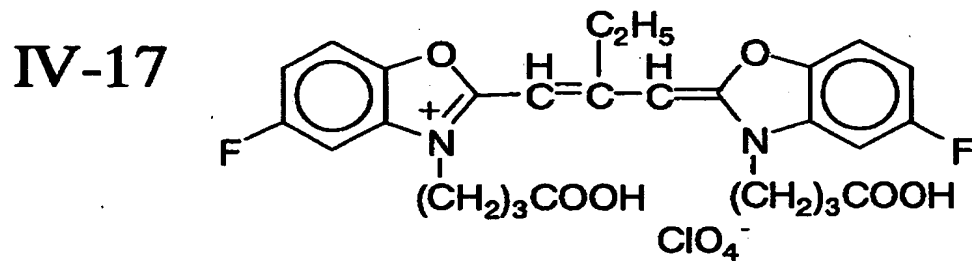
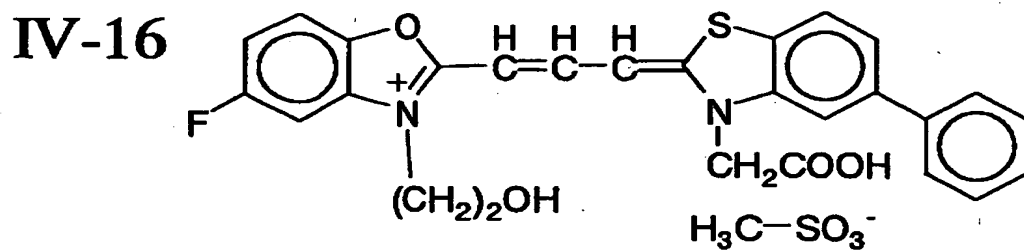
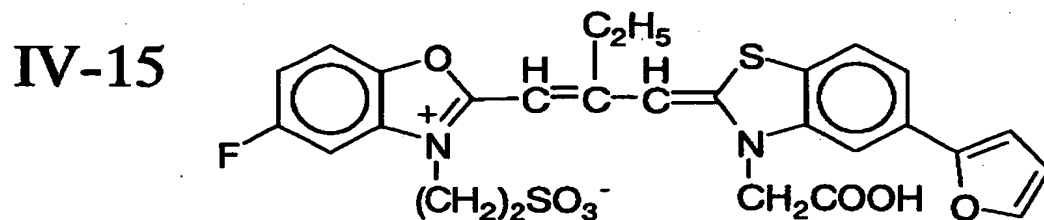
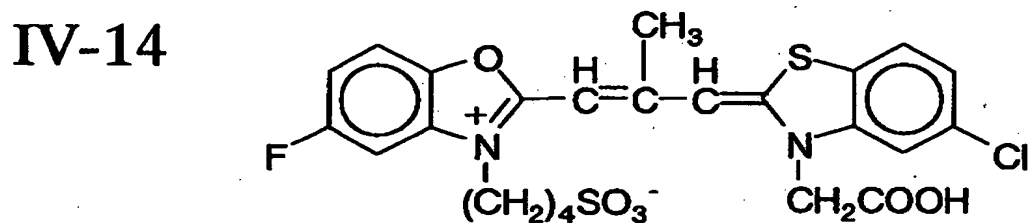
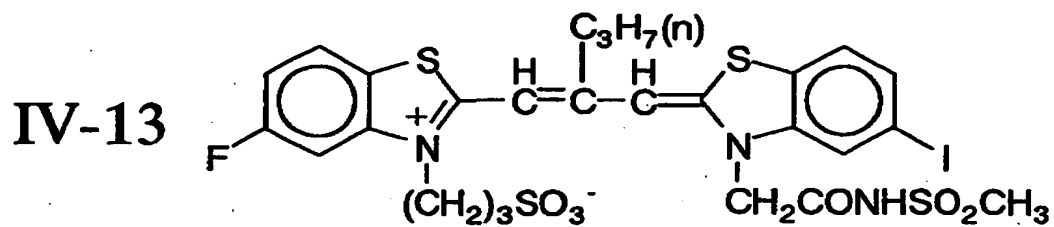
【化 20】



特2001-021719

【0086】

【化 21】



## 【0087】

本発明の一般式 (I) (下位概念の色素も含む) で表される化合物は、F.M.Hamer 著「Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds」、John Wiley & Sons 社—ニューヨーク、ロンドン、1964 年刊、D.M.Sturmer 著「Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry」、第 18 章、第 14 節、第 482～515 頁、John Wiley & Sons 社—ニューヨーク、ロンドン、1977 年刊、「Rodd's Chemistry of Carbon Compounds」2nd Ed. vol. IV, part B, 1977 刊、第 15 章、第 369～422 頁、Elsevier Science Publishing Company Inc. 社刊、ニューヨーク、などに記載の方法に基づいて合成することができる。

## 【0088】

本発明の一般式 (I) の増感色素 2 種の乳剤への添加量の割合は任意であり、好ましい添加モル比は用途や目的により異なるが、好ましくは  $1000/1 \sim 1/1000$  であり、より好ましくは  $100/1 \sim 1/100$  であり、さらに好ましくは  $10/1 \sim 1/10$  である。

本発明の一般式 (III) の増感色素と一般式 (IV) の増感色素を各 1 種類ずつ使用する、最も好ましい形態の場合、一般式 (III) の色素と一般式 (IV) の色素の好ましい添加モル比は  $10/1 \sim 1/100$  であり、より好ましくは  $5/1 \sim 1/30$  であり、さらに好ましくは  $2/1 \sim 1/10$  である。

## 【0089】

本発明の一般式 (I) の増感色素を少なくとも 2 種同一乳剤中で用いる以外は、同一乳剤中で本発明以外の他の増感色素と併用してもよい。用いられる色素として、好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素、3 核メロシアニン色素、4 核メロシアニン色素、アロポーラー色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素などが挙げられる。さらに好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素であり、特に好ましくはシアニン色素である。これらの色素の詳細については、F.M.Hamer 著「Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds」、John Wiley & Sons 社—ニューヨーク、ロンドン、1964 年刊、D.M.Sturmer 著「Heterocyclic Compounds-Special topics in he

terocyclic chemistry」、第18章、第14節、第482～515頁などに記載されている。

好ましい色素の一般式としては、米国特許第5,994,051号第32～44頁記載、および同第5,747,236号第30～39頁記載の一般式、および具体例で示された増感色素が挙げられる。

また、好ましいシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素の一般式は、米国特許第5,340,694号第21～22欄の(XI)、(XII)、(XIII)に示されているもの(ただし、 $n_{12}$ ,  $n_{15}$ ,  $n_{17}$ ,  $n_{18}$ の数は限定せず、0以上の整数(好ましくは4以下)とする。)が挙げられる。

#### 【0090】

これらの増感色素は1種用いてもよいが、2種以上用いてもよく、増感色素の組み合わせは、特に強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2,688,545号、同第2,977,229号、同第3,397,060号、同第3,522,052号、同第3,527,641号、同第3,617,293号、同第3,628,964号、同第3,666,480号、同第3,672,898号、同第3,679,428号、同第3,303,377号、同第3,769,301号、同第3,814,609号、同第3,837,862号、同第4,026,707号、英国特許第1,344,281号、同第1,507,803号、特公昭43-49336号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号などに記載されている。

#### 【0091】

増感色素とともに、それ自身分光増感作用を持たない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでよい。

#### 【0092】

本発明における分光増感において有用な強色増感剤(例えば、ピリミジルアミノ化合物、トリアジニルアミノ化合物、アゾリウム化合物、アミノスチリル化合物、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物、アザインデン化合物、カドミウム塩)、および強色増感剤と増感色素の組み合わせは、例えば米国特許第3,511,664号、同第3,615,613号、同第3,615,632号、同第3,



615, 641号、同第4, 596, 767号、同第4, 945, 038号、同第4, 965, 182号、同第4, 965, 182号、同第2, 933, 390号、同第3, 635, 721号、同第3, 743, 510号、同第, 617, 295号、同第3, 635, 721号等に記載されており、その使用法に関しても上記の特許に記載されている方法が好ましい。

## 【0093】

次に本発明のハロゲン化銀写真感光材料について詳しく説明する。

本発明のメチン色素（また、その他の増感色素、強色増感剤についても同様）をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用である事が認められている乳剤調製のいかなる工程中であってもよい。例えば、米国特許2, 735, 766号、同3, 628, 960号、同4, 183, 756号、同4, 225, 666号、特開昭58-184142号、同60-196749号等に関示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程および／または脱塩前の時期、脱塩工程中および／または脱塩後から化学熟成の開始前までの時期、特開昭58-113920号等に関示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後塗布までの時期の乳剤が塗布される前ならいかなる時期、工程において添加されてもよい。また、米国特許4, 225, 666号、特開昭58-7629号等に関示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせて、例えば、粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加してもよく、分割して添加する化合物および化合物の組み合わせの種類をも変えて添加されてもよい。

## 【0094】

本発明のメチン色素（またその他の増感色素、強色増感剤についても同様）の添加量としては、ハロゲン化銀粒子の形状、サイズにより異なるが、ハロゲン化銀1モル当たり、 $1 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-3}$ モルで用いることができる。例えば、ハロゲン化銀粒子サイズが0.2～1.3  $\mu\text{m}$ の場合には、ハロゲン化銀1モル当たり、 $2 \times 10^{-6} \sim 3.5 \times 10^{-3}$ モルの添加量が好ましく、 $7.5 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-3}$ モルの添加量がより好ましい。

## 【 0 0 9 5 】

本発明のメチン色素（またその他の増感色素、強色増感剤についても同様）は、直接乳剤中へ分散することができる。また、これらはまず適当な溶媒、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、メチルセロソルブ、アセトン、水、ピリジンあるいはこれらの混合溶媒などの中に溶解され、溶液の形で乳剤中へ添加することもできる。この際、塩基や酸、界面活性剤などの添加物を共存させることもできる。また、溶解に超音波を使用することもできる。また、この化合物の添加方法としては米国特許第 3, 4 6 9, 9 8 7 号などに記載のごとき、該化合物を揮発性の有機溶媒に溶解し、該溶液を親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭 4 6 - 2 4 1 8 5 号などに記載のごとき、水溶性溶剤中に分散させ、この分散物を乳剤中へ添加する方法、米国特許第 3, 8 2 2, 1 3 5 号に記載のごとき、界面活性剤に化合物を溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法、特開昭 5 1 - 7 4 6 2 4 号に記載のごとき、レッドシフトさせる化合物を用いて溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法、特開昭 5 0 - 8 0 8 2 6 号に記載のごとき、化合物を実質的に水を含まない酸に溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法などが用いられる。その他、乳剤中への添加には米国特許第 2, 9 1 2, 3 4 3 号、同 3, 3 4 2, 6 0 5 号、同 2, 9 9 6, 2 8 7 号、同 3, 4 2 9, 8 3 5 号などに記載の方法も用いられる。

## 【 0 0 9 6 】

本発明の増感色素を溶解する有機溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*t*-ブタノール、ベンジルアルコール、フッ素アルコール、メチルセロソルブ、アセトン、ピリジンあるいはこれらの混合溶媒などが挙げられる。

## 【 0 0 9 7 】

水、上記の有機溶媒、またはこれらの混合溶媒に本発明の増感色素を溶解させる際には、塩基を添加することが好ましい。塩基としては有機塩基、無機塩基いずれでもよく、例えばアミン誘導体（例えばトリエチルアミン、トリエタノールアミン）、ピリジン誘導体、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウムが挙げられる。好ましい溶解方法としては、水とメタノールの

混合溶媒に色素を添加し、さらに色素と等モルのトリエチルアミンを添加する方法を挙げることができる。

## 【0098】

本発明のハロゲン化銀乳剤においては、ハロゲン化銀粒子としては塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、塩ヨウ臭化銀等のいずれも用いることができるが、例えばカラー印画紙用途であれば、処理の迅速化、簡易化の目的のために塩臭化銀乳剤が好ましく、塩臭化銀乳剤としては95モル%以上が塩化銀である塩化銀、塩臭化銀、または塩ヨウ臭化銀を好ましく用いることができる。特に現像処理時間を速めるためには実質的にヨウ化銀を含まない塩臭化銀または塩化銀を好ましく用いることができる。またカラー撮影用フィルム（ネガおよびリバーサル）用途であればヨウ臭化銀乳剤が好ましく、ヨウ臭化銀乳剤としては95モル%以上が臭化銀である臭化銀、ヨウ臭化銀、または塩ヨウ臭化銀を好ましく用いることができる。

## 【0099】

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ（粒子の投影面積と等価な円の直径を以て粒子サイズとし、その数平均をとったもの）は0.1～2 $\mu$ mが好ましい。

またそれらの粒子サイズ分布は変動係数（粒子サイズ分布の標準偏差を平均粒子サイズで除したもの）20%以下、好ましくは15%以下、さらに好ましくは10%以下のいわゆる単分散なものが好ましい。このとき広いラチチュードを得る目的で、上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。

## 【0100】

写真乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の形状は、立方体、八面体、あるいは十四面体のような規則的な結晶形を有するもの、球状、板状などの変則的な結晶形を有するもの、あるいはこれらの混合したものからなってもよい。本発明においては、これらの中でも上記規則的な結晶形を有する粒子を50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは90%以上含有するのがよい。

## 【0101】

本発明に用いる乳剤は、P.Glaflkides著「Chimie et Phisique Photographique」(Paul Montel社刊、1967年)、G.F.Duffin著「Photographic Emulsion Chemistry」(Focal Press社刊、1966年)、V.L.Zelikman et al著「Making and coating Photographic Emulsion」(Focal Press社刊、1964年)などに記載された方法を用いて調製することができる。すなわち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれの方法でもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる方式としては、片側混合法、同時混合法、およびそれらの組み合わせなどのいずれの方法を用いてもよい。粒子を銀イオン過剰の雰囲気の下において形成させる方法(いわゆる逆混合法)を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成する液相中のpAgを一定に保つ方法、すなわちいわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤を得ることができる。

## 【0102】

本発明の乳剤においては、好ましくは乳剤中のハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上、より好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上がアスペクト比2以上、好ましくは1000以下の平板状粒子である。

一般に平板状粒子は、2つの平行な面を有する平板状であり、従って「厚み」とは平板粒子を構成する2つの平行な面の間の距離で表される。ハロゲン化銀粒子の直径とは、電子顕微鏡写真における粒子の投影面積に等しい面積の円の直径をいい、その直径/厚みの比をアスペクト比と呼ぶ。

アスペクト比は好ましくは4~100、より好ましくは6~80、特に好ましくは8~60である。例えばカラー印画紙用途であれば塩臭化銀の平板状粒子、カラー撮影用フィルム用途であればヨウ臭化銀の平板状粒子が好ましく用いられる。

## 【0103】

カラー印画紙用途で用いられる塩臭化銀の平板状粒子について詳細に説明すると、塩化銀含有量が80モル%以上が好ましく、95%以上の高塩化銀粒子であることがより好ましい。

また塩臭化銀粒子はコア部とコア部よりも多くのヨウ化物を含有するシェル部（最外層）とからなることが好ましい。コア部は90%以上が塩化銀であることが好ましい。コア部はハロゲン組成の異なる二つ以上の部分からなっているてもよい。シェル部は全粒子体積の50%以下であることが好ましく、20%以下であることが特に好ましい。シェル部のヨウ化銀含有量は0.5~13モル%であることが好ましく、1~6モル%であることが特に好ましい。ヨウ化銀の全粒子中の含有量は0.1~5モル%が好ましく、0.1~2モル%以下が特に好ましい。コア部のヨウ化銀含有量は1モル%以下であることが好ましく、特に0%であることが好ましい。

臭化銀含有率はコア部とシェル部で異なっているてもよい。臭化銀含有率は全銀量に対して0~20モル%が好ましく、0.1~5モル%が特に好ましい。

高塩化銀平板状粒子の直径は好ましくは0.2~1.0  $\mu\text{m}$ である。また、厚みは0.2  $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは0.15  $\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは0.1  $\mu\text{m}$ 以下である。また、アスペクト比は好ましくは3~20、より好ましくは5~15である。

高塩化銀平板状粒子の粒子サイズの分布は、多分散でも単分散でもよいが、単分散であることがより好ましい。粒子サイズの分散係数は5~25%、特に5~20%であることが好ましい

粒子厚みの分散係数も5~25%、特に5~15%であることが好ましい。

#### 【0104】

カラー印画紙用途に用いられる高塩化銀平板状粒子において、{111}面を外表面として形成するには晶相制御剤を用いる。平板状粒子の形成はふたつの平行な双晶面を発生させることにより達成され、双晶面の形成は温度、分散媒（ゼラチン）、ハロゲン濃度等により左右されるのでこれらの適当な条件を設定しなければならない。晶相制御剤を核形成時に存在させる場合にはゼラチン濃度は0.1~10%が好ましい。塩化物濃度は0.01モル/リットル以上、好ましくは0.03モル/リットル以上である。

具体的に使用される晶相制御剤、ならびにこれを用いる{111}高塩化銀平板状粒子の形成方法については、特開2000-29156号明細書に記載のも

のを使用できる。

#### 【0105】

平板状粒子は{100}面を主平面とした平板状粒子でもよい。該主平面の形状は、直角平行四辺形状または、該直角平行四辺形のある一つの角が欠落した3～5角形状（欠落した形状とは、その角を頂点とし、その角をなす辺によって形成される直角三角形部分）、または該欠落部分が2つ以上4つ以下存在する4～8角形状等がある。

{100}主平面を有する平板状ハロゲン化銀乳剤粒子の形成法は、例えば特開平6-301129号、同6-347929号、同9-34045号、同9-96881号、同8-122954号、同9-189977号に開示されている。

#### 【0106】

カラー撮影用フィルム用途で用いられるヨウ臭化銀の平板状粒子においては、ハロゲン組成としては30モル%以下のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、またはヨウ塩臭化銀が好ましい。特に好ましいのは2～10モル%のヨウ化銀を含むヨウ臭化銀またはヨウ塩臭化銀である。塩化銀を含んでもよいが、好ましくは塩化銀含率は8モル%以下、より好ましくは3モル%以下、または0モル%である。

ヨウ臭化銀平板状粒子の直径は0.3～5.0 $\mu$ mであることが好ましい。平板状粒子の厚みは0.05～0.5 $\mu$ mであることが好ましい。平板状粒子のアスペクト比は好ましくは3～50、より好ましくは4～30、さらに好ましくは5～25である。

#### 【0107】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常化学増感される。化学増感法としてはいわゆる金化合物にによる金増感法（例えば米国特許第2,448,060号、同3,320,069号）、イリジウム、白金、ロジウム、パラジウム等の金属による増感法（例えば米国特許第2,448,060号、同2,566,245号、同2,566,263号）、含硫黄化合物を用いる硫黄増感法（例えば米国特許第2,222,264号）、セレン化合物を用いるセレン増感、テル

ル化合物を用いるテルル増感、あるいはスズ塩類、二酸化チオ尿素、ポリアミン等による還元増感法（例えば米国特許第2, 487, 850号、同2, 518, 698号、同2, 521, 925号）がある。これらの増感法は単独または併用して用いることができる。

## 【0108】

本発明の乳剤はセレン増感剤で化学増感されていることが好ましい。

セレン増感剤としては、従来公知の特許に開示されているセレン化合物を用いることができる。すなわち通常、不安定型セレン化合物および／または非不安定型セレン化合物を添加して、高温、好ましくは40℃以上で乳剤を一定時間攪拌することにより用いられる。不安定型セレン化合物としては、例えば特公昭44-15748号、特公昭43-13489号、特開平4-25832号、特開平4-109240号に記載の化合物を用いることが好ましい。具体的な不安定セレン増感剤としては、イソセレノシアネート類（例えばアリルイソセレノシアネートのごとき脂肪族イソセレノシアネート類）、セレノ尿素類、セレノケトン類、セレノアミド類、セレノカルボン酸類（例えば、2-セレノプロピオン酸、2-セレノ酪酸）、セレノエステル類、ジアシルセレニド類（例えば、ビス（3-クロロ-2, 6-ジメトキシベンゾイル）セレニド）、セレノホスフェート類、ホスフィンセレニド類、コロイド状金属セレンがあげられる。

## 【0109】

不安定型セレン化合物の好ましい類型を上述べたがこれらは限定的なものではない。当業技術者には写真乳剤の増感剤としての不安定型セレン化合物といえ、セレンが不安定である限りにおいて該化合物の構造はさして重要なものではなく、セレン増感剤分子の有機部分はセレンを担持し、それを不安定な形で乳剤中に存在せしめる以外何らの役割をもたないことが一般に理解されている。本発明においては、かかる広範な概念の不安定セレン化合物が有利に用いられる。

## 【0110】

本発明で用いられる非不安定型セレン化合物としては特公昭46-4553号、特公昭52-34492号および特公昭52-34491号に記載の化合物が用いられる。非不安定型セレン化合物としては例えば亜セレン酸、セレノシアン

化カリウム、セテナゾール類、セテナゾール類の四級塩、ジアリールセレニド、ジアリールジセレニド、ジアルキルセレニド、ジアルキルジセレニド、2-セテナゾリジンジオン、2-セレノオキサゾリジンチオンおよびこれらの誘導体がある。

#### 【0111】

これらのセレン化合物のうち、好ましくは特開平11-15115号明細書の、一般式(VII)および(VIII)のものが好ましく用いられる。

これらのセレン増感剤は水またはメタノール、エタノールなどの有機溶媒の単独または混合溶媒に溶解し化学増感時に添加される。好ましくは化学増感開始前に添加される。使用されるセレン増感剤は1種に限られず、上記セレン増感剤の2種以上を併用して用いることができる。不安定セレン化合物と非不安定セレン化合物の併用は好ましい。

セレン増感剤の添加量は、用いるセレン増感剤の活性度、ハロゲン化銀の種類や大きさ、熟成の温度および時間などにより異なるが、好ましくは、乳剤のハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-8}$ モル以上である。より好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-5}$ モルである。セレン増感剤を用いた場合の化学熟成の温度は好ましくは45℃以上である。より好ましくは50～80℃である。pAgおよびpHは任意である。例えばpHは4から9までの広い範囲で本発明の効果は得られる。

#### 【0112】

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止する、あるいは写真性能を安定化させる目的で種々の化合物あるいはそれらの前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は前出の特開昭62-215272号公報明細書の第39頁～第72頁に記載のものが好ましく用いられる。さらにEP0447647号に記載された5-アリアルミノ-1,2,3,4-チアトリアゾール化合物(該アリアル残基には少なくとも一つの電子求引性基を持つ)も好ましく用いられる。

#### 【0113】

本発明により調製されたハロゲン化銀乳剤はカラー写真感光材料および黑白写真感光材料のいずれにも用いることができる。カラー写真感光材料としては特に



カラー印画紙、カラー撮影用フィルム、カラーリバーサルフィルム、黑白写真感光材料としてはX-レイ用フィルム、一般撮影用フィルム、印刷感材用フィルム等を挙げることができる。

## 【 0 1 1 4 】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、支持体上に少なくとも1層感光性層が設けられていればよいが、典型的には支持体上に実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層からなる感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料である。多層カラー写真感光材料の場合、該感光性層は青感性層（B L）、緑感性層（G L）、赤感性層（R L）であってこれらの層の支持体側からの設置順序は感光材料の目的ごとに異なってよい。一般的な撮影用カラー感光材料の場合は支持体側からR L、G L、B Lの順である。プリント用のカラー感光材料（印画紙）ではB L、G L、R Lの順に列ぶことも多い。これらの感光性ハロゲン化銀乳剤層の間、および最上層や最下層には非感光性層を設けてもよい。

さらに色再現改良のために、米国特許第4, 6 6 3, 2 7 1号、同第4, 7 0 5, 7 4 4号、同第4, 7 0 7, 4 3 6号、特開昭62-160448号、同63-89850号の明細書に記載の、B L、G L、R L等の主感光性層とは分光感度分布の異なる重層効果のドナー層を、主感光性層に隣接または近接して配置することも好ましく行われる。

## 【 0 1 1 5 】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、前記の種々の添加剤が用いられるが、それ以外にも目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。

これらの添加剤は、より詳しくはResearch Disclosure誌のItem17643（1978年12月）、同Item18716（1979年11月）および同Item308119（1989年12月）に記載されており、その該当の個所を後掲の表にまとめて示した。

## 【 0 1 1 6 】

添加剤種類	RD17643	RD18716	RD308119
1 化学増感剤	23頁	648頁右欄	996頁
2 感度上昇剤		同 上	

3	分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁	648頁右欄～ 649頁右欄	996右～998右
4	増白剤	24頁		998右
5	カブリ防止剤 および安定剤	24～25頁	649頁右欄	998右～1000右
6	光吸収剤、フィル ター、紫外線吸収剤	25～26頁	649頁右欄～ 650頁左欄	1003左～1003右
7	ステイン防止剤	25頁右欄	650左～右欄	1002右
8	色素画像安定剤	25頁		1002右
9	硬膜剤	26頁	651頁左欄	1004右～1005左
10	バインダー	26頁	同 上	1003右～1004右
11	可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄	1006左～1006右
12	塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁	同 上	1005左～1006左
13	スタチック防止剤	27頁	同 上	1006右～1007左
14	マット剤			1008左～1009左

【 0 1 1 7 】

本発明の乳剤ならびにその乳剤を用いた写真感光材料に使用することができる層配列等の技術、ハロゲン化銀乳剤、色素形成カプラー、D I Rカプラー等の機能性カプラー、各種の添加剤等、および現像処理については、欧州特許第0565096A1号（1993年10月13日公開）およびこれに引用された特許に記載されている。以下に各項目とこれに対応する記載箇所を列記する。

【 0 1 1 8 】

1. 層構成：	61頁23～35行、41行～62 頁14行
2. 中間層：	61頁36～40行
3. 重層効果付与層：	62頁15～18行
4. ハロゲン化銀ハロゲン組成：	62頁21～25行
5. ハロゲン化銀粒子晶癖：	62頁26～30行

6. ハロゲン化銀粒子サイズ:	6 2 頁 3 1 ~ 3 4 行
7. 乳剤製造法:	6 2 頁 3 5 ~ 4 0 行
8. ハロゲン化銀粒子サイズ分布:	6 2 頁 4 1 ~ 4 2 行
9. 平板粒子:	6 2 頁 4 3 ~ 4 6 行
10. 粒子の内部構造:	6 2 頁 4 7 ~ 5 3 行
11. 乳剤の潜像形成タイプ:	6 2 頁 5 4 行 ~ 6 3 頁 5 行
12. 乳剤の物理熟成・化学増感:	6 3 頁 6 ~ 9 行
13. 乳剤の混合使用:	6 3 頁 1 0 ~ 1 3 行
14. かぶらせ乳剤:	6 3 頁 1 4 ~ 3 1 行
15. 非感光性乳剤:	6 3 頁 3 2 ~ 4 3 行
16. 塗布銀量:	6 3 頁 4 9 ~ 5 0 行

【 0 1 1 9 】

17. ホルムアルデヒドスカベンジャー:	6 4 頁 5 4 ~ 5 7 行
18. メルカプト系カブリ防止剤:	6 5 頁 1 ~ 2 行
19. かぶらせ剤等放出剤:	6 5 頁 3 ~ 7 行
20. 色素:	6 5 頁 7 ~ 1 0 行
21. カラーカプラー全般:	6 5 頁 1 1 ~ 1 3 行
22. イエロー、マゼンタおよびシアンカプラー:	6 5 頁 1 4 ~ 2 5 行
23. ポリマーカプラー:	6 5 頁 2 6 ~ 2 8 行
24. 拡散性色素形成カプラー:	6 5 頁 2 9 ~ 3 1 行
25. カラードカプラー:	6 5 頁 3 2 ~ 3 8 行
26. 機能性カプラー全般:	6 5 頁 3 9 ~ 4 4 行
27. 漂白促進剤放出カプラー:	6 5 頁 4 5 ~ 4 8 行
28. 現像促進剤放出カプラー:	6 5 頁 4 9 ~ 5 3 行
29. その他の D I R カプラー:	6 5 頁 5 4 行 ~ 6 6 頁 4 行
30. カプラー分散方法:	6 6 頁 5 ~ 2 8 行

【 0 1 2 0 】

31. 防腐剤・防かび剤:	6 6 頁 2 9 ~ 3 3 行
32. 感材の種類:	6 6 頁 3 4 ~ 3 6 行

33. 感光層膜厚と膨潤速度：	6 6 頁 4 0 行～6 7 頁 1 行
34. バック層：	6 7 頁 3 ～8 行
35. 現像処理全般：	6 7 頁 9 ～1 1 行
36. 現像液と現像薬：	6 7 頁 1 2 ～3 0 行
37. 現像液添加剤：	6 7 頁 3 1 ～4 4 行
38. 反転処理：	6 7 頁 4 5 ～5 6 行
39. 処理液開口率：	6 7 頁 5 7 行～6 8 頁 1 2 行
40. 現像時間：	6 8 頁 1 3 ～1 5 行
41. 漂白定着・漂白・定着：	6 8 頁 1 6 行～6 9 頁 3 1 行
42. 自動現像機：	6 9 頁 3 2 ～4 0 行
43. 水洗・リンス・安定化：	6 9 頁 4 1 行～7 0 頁 1 8 行
44. 処理液補充・再使用：	7 0 頁 1 9 ～2 3 行
45. 現像薬感材内蔵：	7 0 頁 2 4 ～3 3 行
46. 現像処理温度：	7 0 頁 3 4 ～3 8 行
47. レンズ付きフィルムへの使用：	7 0 頁 3 9 ～4 1 行

【0 1 2 1】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、これに限定されるものではない。

【0 1 2 2】

実施例 1

(試料 1 0 0 ～1 0 5 の作成)

7 0℃に保たれたゼラチン水溶液中に p B r を 4.5 に保ちながら硝酸銀水溶液と臭化カリウム、ヨウ化カリウムを含む水溶液をダブルジェットで添加し、平均粒子サイズ 0.4  $\mu$  m (相対標準偏差 9.3%)、平均ヨウ化銀含量 4.0 モル% のヨウ臭化銀八面体粒子未後熟乳剤を調製した。こうして得られた未後熟乳剤に、チオ硫酸ナトリウム、塩化金酸ナトリウムを用いて最適に金硫黄増感を行った。さらに下記表 1 の増感色素をそれぞれ添加し、完成した各乳剤を 1 平方センチメートルあたり 2  $\mu$  g の銀量で三酢酸セルロース支持体上に塗布して、試料 1 0 0 ～1

0.5とした。

このようにして得られた塗布品をグレーウェッジを通じて1000ルクスの光量で1/100秒間白色露光し、下記の処理液を用いた現像処理を行った。

【0123】

(処理液)

1-フェニル-3-ピラゾリドン	0.5 g
ハイドロキノン	10 g
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	2 g
亜硫酸カリウム	60 g
ホウ酸	4 g
炭酸カリウム	20 g
臭化カリウム	5 g
ジエチレングリコール	20 g

水酸化ナトリウムでpH10.0に調整

水を加えて 1リットル

【0124】

処理後センシトメトリーを行い、感度を試料101のマイナスブルーフィルターで露光したときのカブリ+0.1の濃度を与える露光量の逆数を100としたときの相対値で比較した。

またブランクの試料100のステインのマゼンタ濃度とテスト試料のステインのマゼンタ濃度の差から残色の比較を行った。

結果を表1に示した。

【0125】

【表 1】

表 1 添加した増感色素と感度、残色の結果

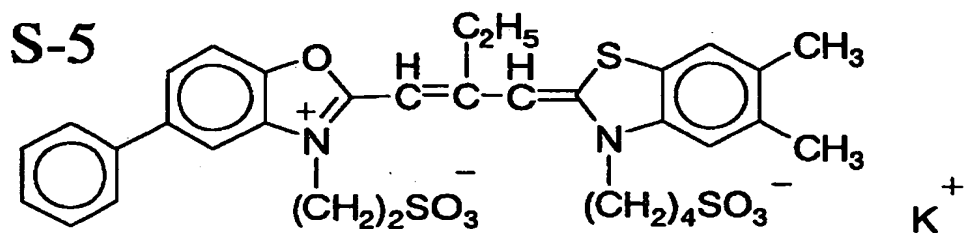
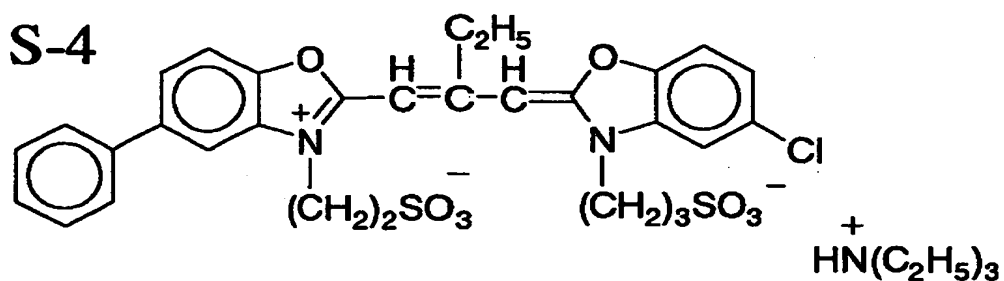
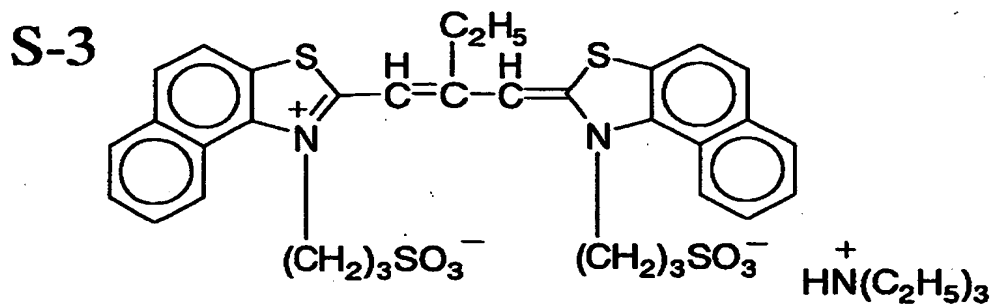
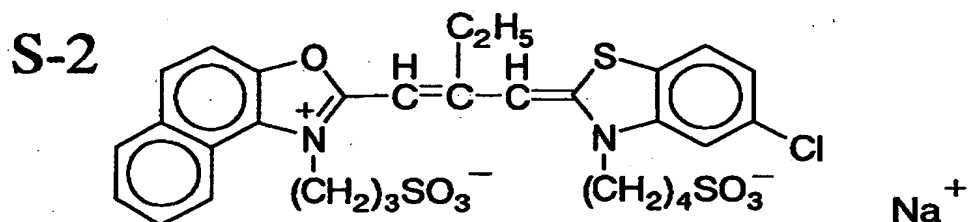
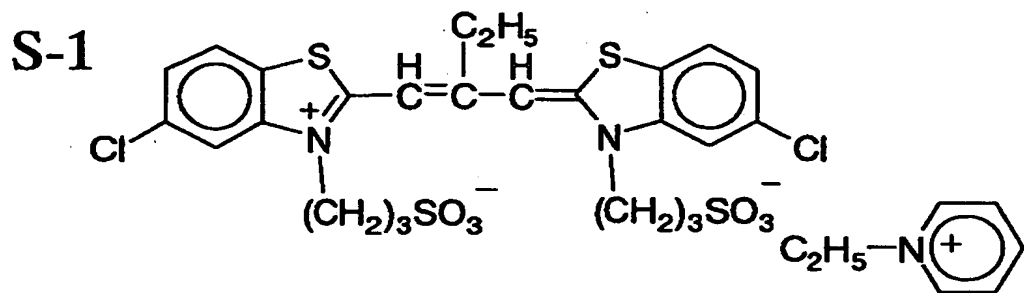
試料	増感色素	感度	残色	備考
1 0 0	添加せず	—	0 (基準)	ブランク
1 0 1	S-2	1 0 0 (基準)	0 . 5 6	比較例
1 0 2	S-9	1 0 5	0 . 4 1	比較例
1 0 3	III-7	1 2 7	0 . 2 5	本発明
1 0 4	III-8	1 3 6	0 . 2 3	本発明
1 0 5	S-10	8 5	0 . 3 2	比較例

【0 1 2 6】

表 1 の結果から明らかなように、本発明の一般式 (III) の色素は比較色素に比べて感度が高く、かつ残色が非常に少ない。この増感色素を用いることにより高感度と低残色を両立したハロゲン化銀写真感光材料を得ることができる。

【0 1 2 7】

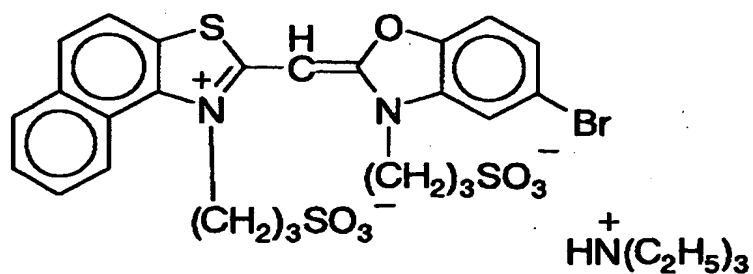
【化 22】



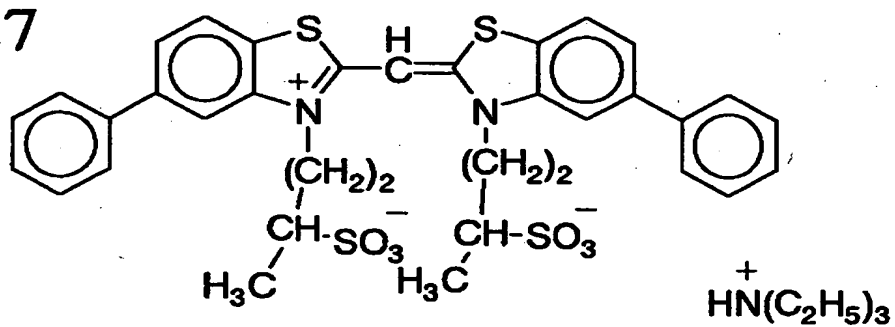
【0128】

【化23】

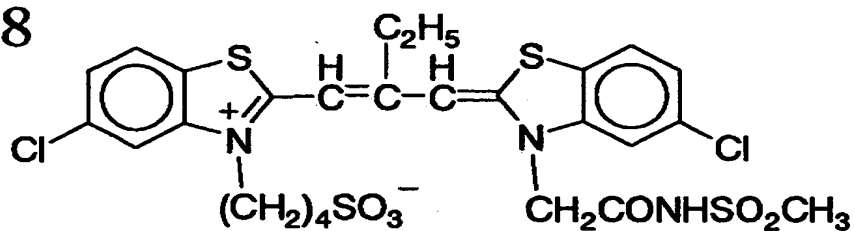
S-6



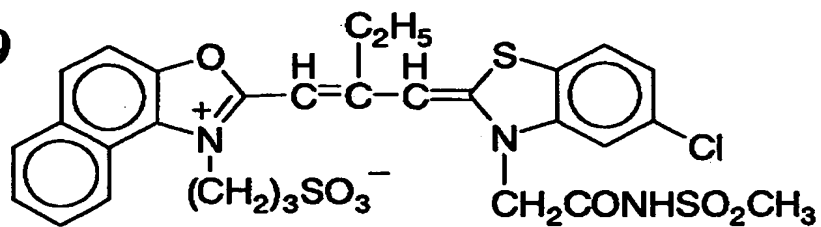
S-7



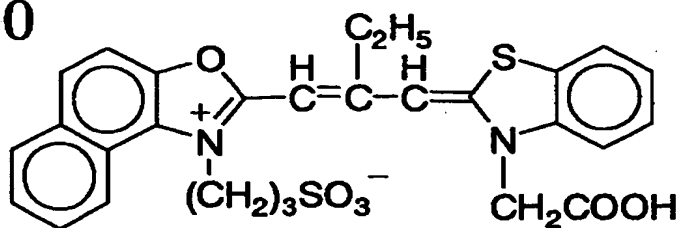
S-8



S-9



S-10



【0129】

実施例 2



## (試料201の作製)

特開平11-119365号明細書記載の実施例1中の試料101の作成方法に倣い、多層カラー感光材料を作成して試料201とした。

試料201に用いた感光性乳剤は表2に示した。

【0130】

【表2】

表2 乳剤中のハロゲン化銀粒子と添加した増感色素

乳剤	球相当径 ( $\mu\text{m}$ )	円相当 径の変動 係数(%)	全粒子 平均 7 $\times$ 外比	ヨード 含有率 (%)	増感色素		増感色素		増感色素	
					種類	添加量 ( $\times 10^{-4}$ g/g Ag)	種類	添加量 ( $\times 10^{-4}$ g/g Ag)	種類	添加量 ( $\times 10^{-4}$ g/g Ag)
A	0.20	16	1.6	4.0	S-1	8.1			S-3	0.3
B	0.25	15	3.0	4.0	S-1	8.9			S-3	0.3
C	0.22	14	2.5	4.0	S-1	8.8	S-2	0.2	S-3	0.2
D	0.35	10	3.6	4.0	S-1	9.8	S-2	0.3	S-3	0.2
E	0.49	16	5.0	2.0	S-1	6.7	S-2	0.5	S-3	0.2
F	0.15	15	1.0	3.5	S-4	15.1	S-5	1.5		
G	0.23	14	1.9	3.5	S-4	10.4	S-5	2.0		
H	0.32	11	2.4	3.5	S-4	7.5	S-5	1.4		
I	0.28	11	4.5	3.3	S-4	7.7	S-5	1.4		
J	0.40	16	4.0	3.3	S-4	7.2	S-5	1.4		
K	0.59	20	5.9	2.8	S-4	6.4	S-5	1.2		
L	0.24	14	3.4	4.6	S-6	6.5	S-7	2.5		
M	0.30	10	3.0	4.6	S-6	6.2	S-7	2.0		
N	0.40	9	4.5	1.6	S-6	5.6	S-7	1.8		
O	0.60	15	5.5	1.0	S-6	4.0	S-7	1.5		
P	0.80	18	2.5	1.0	S-6	3.4	S-7	1.1		

【0131】

注1) 上記乳剤は、いずれも金・硫黄・セレンを用いて化学増感されたヨウ臭化銀乳剤である。

注2) 上記乳剤は、いずれも増感色素を化学増感前に添加している。

注3) 上記乳剤には、特開平11-119365号公報に記載の、化合物F-5、F-7、F-8、F-9、F-10、F-11、F-12、F-13、F-14を適宜添加している。

注4) 乳剤A、B、I、Jは主平面が(100)、その他は主平面が(111)の3重構造平板粒子である。

注5) 乳剤A、B、E、F、I、Pは表面感度よりも内部感度の方が高い乳剤である。

注6) 乳剤E、I、Pは化学増感後塩化銀をエピタキシャル成長させた粒子である。

注7) 乳剤A、E、Fを除く粒子には1粒子あたり50本以上の転位が透過型電子顕微鏡にて観察される粒子である。

### 【0132】

(試料200、202～211の作製と評価)

試料201において用いられる乳剤A～Eの増感色素S-1とS-2のそれぞれを表3の該当欄記載の色素に等モルで置き換える(それ以外の色素は置き換えない)ことで試料202～211、また色素を抜くことで色素ブランク試料200を作製した。

このように得られた試料片を1/100秒の露光時間、20CMSの露光量でグレーウェッジを通して白色露光した後、下記に示す処理工程により処理し、センシトメトリーを行った。また処理後の試料片のステインのシアン濃度から色素ブランク試料200のシアンステインの濃度を差し引き、残色を評価した。ステイン濃度はX-RITE社製濃度測定器、ステータスAで測定した。

さらに各試料に対しRMS値測定用のパターンを通して光源として色温度3200°Kのハロゲンランプを用いて露光したサンプルに下記の処理を行い、マイクロ濃度計(測定アパーチャー径48μm)で測定しRMS値を求めた。

### 【0133】

(処理)

処理工程	時 間	温 度	タンク容量	補充量
第一現像	6分	38℃	12L	2200ml/m <sup>2</sup>
第一水洗	2分	38℃	4L	7500ml/m <sup>2</sup>
反 転	2分	38℃	4L	1100ml/m <sup>2</sup>
発色現像	6分	38℃	12L	2200ml/m <sup>2</sup>
前漂白	2分	38℃	4L	1100ml/m <sup>2</sup>
漂 白	6分	38℃	2L	220ml/m <sup>2</sup>
定 着	4分	38℃	8L	1100ml/m <sup>2</sup>
第二水洗	1分	25℃	8L	7500ml/m <sup>2</sup>

最終リンス      1 分      25℃      2L      1100m l /m<sup>2</sup>

各処理液の組成は特開平 1 1 - 1 1 9 3 6 5 号明細書記載の実施例 1 のものと同一である。残色評価のため、第二水洗の温度を下げ、時間を短縮した。

#### 【0 1 3 4】

下記の表 3 にセンチメトリー、残色および粒状性の評価結果を示す。赤相対感度は最低濃度から濃度 1. 0 大なる相対露光量を基に比較した（試料 2 0 2 の感度を 1 0 0 とする）。RMS 値はシアン画像の濃度 0. 7 の値について、試料 2 0 2 の値を 1 0 0 とした場合の相対値で示した（値が小さいほど粒状性が良好）。

#### 【0 1 3 5】

【表 3】

表 3 赤感度、シアン残色、粒状性の結果

塗布試料No	増感色素		赤感度	シアン残色	RMS値(粒状性)	備考
2 0 0	なし	なし	—	0(基準)	—	ブランク
2 0 1	S-1	S-2	105	0.133	88	比較例
2 0 2	S-1	S-1	100(基準)	0.085	100 (基準)	比較例
2 0 3	S-8	S-8	106	0.055	105	比較例
2 0 4	IV-7	IV-7	103	0.027	113	比較例
2 0 5	III-8	III-8	115	0.075	99	(本発明)
2 0 6	IV-7	S-9	117	0.085	89	比較例
2 0 7	S-1	III-8	124	0.063	85	(本発明)
2 0 8	IV-7	III-8	185	0.035	68	本発明
2 0 9	IV-7	III-7	170	0.039	63	本発明
2 1 0	IV-8	III-8	178	0.041	70	本発明
2 1 1	IV-9	III-8	183	0.029	72	本発明

#### 【0 1 3 6】

表 3 の結果から明らかなように、本発明の一般式 (III) で表されるシアニン色素はそれ単独でも本発明以外の色素との併用でも、比較の色素に比べて高い感度と低い残色濃度を示している。

さらに一般式 (IV) のシアニン色素を併用することによって、著しい感度の向上と粒状性の改良が確認され、また残色も大幅に改善された。

以上のように、本発明の一般式（I）のメチン色素2種を同時に使用した場合に限って特異的に、粒状性の悪化を招くことなく高感度と低残色の両立を実現した乳剤が得られることを見出した。

【0 1 3 7】

### 実施例 3

（試料 3 0 1 の作成）

特開平 1 1 - 3 0 5 3 9 6 号明細書記載の実施例 1 中の試料 1 0 1 の作成方法に倣い、多層カラー感光材料を作成し、試料 3 0 1 とした。

使用した乳剤の A g I 含量および粒子サイズ、表面ヨード含有率等を下記表 4 に示す。

【0 1 3 8】

【表 4】

表 4 使用した乳剤

乳 剤	平均ヨード含有率 (mol%)	粒子間分布にかかると変動係数 (%)	平均粒径 (球相当径) : $\mu\text{m}$	球相当径の変動係数 (%)	投影面径 (円相当径) : $\mu\text{m}$	直径／厚み比	表面ヨード含有率 (mol%)	粒子形状
A	3.9	20	0.37	19	0.40	2.7	2.3	平板状粒子
B	5.1	17	0.52	21	0.67	5.2	3.5	平板状粒子
C	7.0	18	0.86	22	1.27	5.9	5.2	平板状粒子
D	4.2	17	1.00	18	1.53	6.5	2.8	平板状粒子
E	7.2	22	0.87	22	1.27	5.7	5.3	平板状粒子
F	2.6	18	0.28	19	0.28	1.3	1.7	平板状粒子
G	4.0	17	0.43	19	0.58	3.3	2.3	平板状粒子
H	5.3	18	0.52	17	0.79	6.5	4.7	平板状粒子
I	5.5	16	0.73	15	1.03	5.5	3.1	平板状粒子
J	7.2	19	0.93	18	1.45	5.5	5.4	平板状粒子
K	1.7	18	0.40	16	0.52	6.0	2.1	平板状粒子
L	8.7	22	0.64	18	0.86	6.3	5.8	平板状粒子
M	7.0	20	0.51	19	0.82	5.0	4.9	平板状粒子
N	6.5	22	1.07	24	1.52	7.3	3.2	平板状粒子
O	1.0	-----	0.07	-----	0.07	1.0	-----	均一構造
P	0.9	-----	0.07	-----	0.07	1.0	-----	均一構造

【0139】

表 4 において、

(1) 乳剤 L～O は特開平 2-191938 号の実施例に従い、二酸化チオ尿素とチオスルホン酸を用いて粒子調製時に還元増感されている。

(2) 乳剤 A～O は特開平 3-237450 号の実施例に従い、各感光層に記載の分光増感色素とチオシアン酸ナトリウムの存在下に金増感、硫黄増感とセレン増感が施されている。

(3) 平板状粒子の調製には特開平 1-158426 号の実施例に従い、低分子量ゼラチンを使用している。

(4) 平板状粒子には特開平 3 - 2 3 7 4 5 0 号に記載されているような転位線が高圧電子顕微鏡を用いて観察されている。

## 【 0 1 4 0 】

(試料 3 0 2 ~ 3 0 4 の作製)

試料 3 0 1 の第 1 3 層と第 1 4 層の増感色素 ExS-9 と ExS-10 を下記の表 4 の増感色素に変更した以外は同様にして試料 3 0 2 ~ 3 0 4 を作成した。

(試料 3 0 5 ~ 3 0 8 の作製)

上記の試料 3 0 1 ~ 3 0 4 で用いた第 1 3 層と第 1 4 層の塗布液を調製後、1 2 時間攪拌下で経時した後に同様にして塗布した試料 3 0 5 ~ 3 0 8 を作成した。

## 【 0 1 4 1 】

以上の試料について感度とカブリ、ならびに乳剤溶解経時の影響を下記の方法により評価した。

上記の試料に色温度 4 8 0 0 ° K で連続ウェッジと富士写真フイルム (株) 性ゼラチンフィルター SC-50 を通して 1 / 1 0 0 秒間センシトメトリー用露光を与え、次のカラー現像処理を行った。

## 【 0 1 4 2 】

(処理方法)

工程	処理時間	処理温度
発色現像	3 分 1 5 秒	3 8 ° C
漂 白	3 分 0 0 秒	3 8 ° C
水 洗	3 0 秒	2 4 ° C
定 着	3 分 0 0 秒	3 8 ° C
水洗 (1)	3 0 秒	2 4 ° C
水洗 (2)	3 0 秒	2 4 ° C
安 定	3 0 秒	3 8 ° C
乾 燥	4 分 2 0 秒	5 5 ° C

各処理液の組成は特開平 1 1 - 3 0 5 3 9 6 号明細書記載の実施例 1 のものと同一である。

## 【0143】

上記現像処理を行った試料301～308のイエロー濃度の測定を行った。

感度は、光学濃度がカブリよりも0.2だけ高くなるのに要した露光量の逆数の相対値を、試料301の場合を100として示した。カブリは未露光部のカブリの発色および増感色素の残色からなる。結果を下記の表5に示した。

## 【0144】

【表5】

表5 緑感度、残色の結果

試料	第13層、第14層色素 (添加量: $\times 10^{-4}$ mol/mol Ag)		青感度 (相対値)	イエローカブリ	備考
301	ExS-9	ExS-10	100	0.095	比較例
305(溶解経時)	(4.4, 3.6)	(4.0, 0)	81	0.129	
302	ExS-9	III-1	124	0.059	(本発明)
306(溶解経時)	(4.4, 3.6)	(4.0, 0)	105	0.078	
303	IV-2	ExS-10	107	0.073	比較例
307(溶解経時)	(4.4, 3.6)	(4.0, 0)	91	0.095	
304	IV-2	III-1	150	0.042	本発明
308(溶解経時)	(4.4, 3.6)	(4.0, 0)	146	0.048	

## 【0145】

表5の結果より明らかなように、本発明の一般式(III)で表されるメチン色素を用いることにより高感度で低残色なハロゲン化銀写真感光材料が得られることがわかる。さらに一般式(IV)で表されるメチン色素を組み合わせる用いた場合には、極めて残色が少なく感度の高いハロゲン化銀写真感光材料が得られ、また乳剤溶解経時の後も高感度、低カブリを維持できており、ハロゲン化銀粒子の凝集が抑えられていることが原因と考えられる。

以上のように、本発明の一般式(I)のメチン色素2種を同時に使用した場合に限って特異的に、高感度で残色が少なく、乳剤を溶解経時しても感度の低下やカブリの増大の少ないハロゲン化銀写真感光材料が得られることを見出した。

## 【0146】

## 実施例4

(臭化銀八面体乳剤(乳剤A)および臭化銀平板乳剤(乳剤Bおよび乳剤C)の調製)

反応容器中に水1000ml、脱イオン化した骨ゼラチン25g、50%の $\text{H}_4\text{NO}_3$ 水溶液15mlおよび25%の $\text{NH}_3$ 水溶液7.5mlを加えて50℃に保ち、よく攪拌し、1Nの $\text{AgNO}_3$ 水溶液750mlと、1mol/Lの $\text{KBr}$ 水溶液を50分で添加し、反応中の銀電位を-40mVに保った。得られた臭化銀粒子は八面体で、球相当径が $0.846 \pm 0.036 \mu\text{m}$ であった。上記乳剤の温度を下げ、イソブテンとマレイン酸モノナトリウム塩との共重合物を凝集剤として添加し、沈降水洗して脱塩した。次いで脱イオン化した骨ゼラチン95gと水430mlとを加え、50℃でpH6.5、およびpAg8.3に調整した後、最適感度となるようにチオシアン酸カリウム、塩化金酸およびチオ硫酸ナトリウムを添加し55℃で50分間熟成した。この乳剤を(乳剤A)とした。

#### 【0147】

1. 2リットルの水に $\text{KBr}$ 6.4gと平均分子量が1万5千以下の低分子量ゼラチン6.2gを溶解させ30℃に保ちながら16.4%の $\text{AgNO}_3$ 水溶液8.1mlと23.5%の $\text{KBr}$ 水溶液7.2mlを10秒にわたってダブルジェット法で添加した。次に11.7%のゼラチン水溶液をさらに添加して75℃に昇温し40分間熟成させた後、32.2%の $\text{AgNO}_3$ 水溶液370mlと20%の $\text{KBr}$ 水溶液を、銀電位を-20mVに保ちながら10分間にわたって添加し、1分間物理熟成後温度を35℃に下げた。このようにして平均投影面積径 $2.32 \mu\text{m}$ 、厚み $0.09 \mu\text{m}$ 、直径の変動係数15.1%の単分散純臭化銀平板乳剤(比重1.15)を得た。この後凝集沈殿法により可溶性塩類を除去した。再び温度を40℃に保ち、ゼラチン45.6g、1mol/Lの濃度の水酸化ナトリウム水溶液を10ml、水167ml、さらに35%フェノキシエタノールを1.66ml添加し、pAgを8.3、pHを6.20に調整した。

この乳剤を、最適感度となるようにチオシアン酸カリウム、塩化金酸およびチオ硫酸ナトリウムを添加し55℃で50分間熟成した。この乳剤を(乳剤B)とした。

また、チオシアン酸カリウム、塩化金酸およびチオ硫酸ナトリウムの代わりに



、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、ペンタフルオロフェニルージフェニルフォスフィンセレニドおよびチオ硫酸ナトリウムで化学増感した乳剤を（乳剤C）とした。

## 【0148】

上記のようにして得られた乳剤を50℃に保ちながら表6に示した色素を添加して30分間攪拌した後、さらに60℃で60分間攪拌した。

## 【0149】

得られた乳剤にゼラチン硬膜剤、及び塗布助剤を添加し、塗布銀量が3.0g銀/m<sup>2</sup>になるように、セルロースアセテートフィルム支持体上に、ゼラチン保護層とともに同時塗布して、試料401～409を得た。得られたフィルムをタングステン電球（色温度2854K）に対して連続ウエッジ色フィルターを通して1秒間露光した。色フィルターとして色素側を励起するマイナス青露光用の富士ゼラチンフィルターSC-46（富士フィルム（株）製）を用いて460nm以下の光を遮断し、試料に照射した。露光した試料は、下記の表面現像液MAA-1を用いて20℃で10分間現像した。次に、下記の定着を行い、さらに水洗、乾燥処理を行った。

## 【0150】

## 表面現像液MAA-1

メトール	2.5g
L-アスコルビン酸	10g
ナボックス（富士フィルム（株））	35g
臭化カリウム	1g
水を加えて	1リットル
pH	9.8

## 【0151】

## 定着液処方

チオ硫酸アンモニウム	170g
亜硫酸ナトリウム（無水）	15g
ホウ酸	7g

氷酢酸	1 5 m l
カリ明ばん	2 0 g
エチレンジアミン四酢酸	0 . 1 g
酒石酸	3 . 5 g
水を加えて	1 リットル

【 0 1 5 2 】

現像、その他の処理を行ったフィルムは富士自動濃度計で光学濃度を測定し、感度はカブリ + 0 . 2 の光学濃度を与えるのに要した光量の逆数で、試料 4 0 1 の感度を 1 0 0 としたときの相対値で示した。

結果を表 6 に示す。

【 0 1 5 3 】

【表 6】

表 6 粒子形状の比較、セレン増感の効果

試料	乳剤 (粒子形状・化学増感)	色素 (添加量)	感度	カブリ	備考
401	A (八面体・硫黄増感)	IV-7 ( $5.0 \times 10^{-4}$ モル/モルAg)	1 0 0	0.03	比較例
402	A	III-8 ( $5.0 \times 10^{-4}$ モル/モルAg)	1 0 7	0.09	(本発明)
403	A	IV-7 ( $3.0 \times 10^{-4}$ モル/モルAg) III-8 ( $2.0 \times 10^{-4}$ モル/モルAg)	1 2 1	0.05	本発明
404	B (平板状・硫黄増感)	IV-7 ( $8.0 \times 10^{-4}$ モル/モルAg)	1 3 5	0.07	比較例
405	B	III-8 ( $8.0 \times 10^{-4}$ モル/モルAg)	1 4 9	0.15	(本発明)
406	B	IV-7 ( $4.8 \times 10^{-4}$ モル/モルAg) III-8 ( $3.2 \times 10^{-4}$ モル/モルAg)	1 8 5	0.09	本発明
407	C (平板状・セレン増感)	IV-7 ( $8.0 \times 10^{-4}$ モル/モルAg)	1 5 9	0.09	比較例
408	C	III-8 ( $8.0 \times 10^{-4}$ モル/モルAg)	1 7 8	0.19	(本発明)
409	C	IV-7 ( $4.8 \times 10^{-4}$ モル/モルAg) III-8 ( $3.2 \times 10^{-4}$ モル/モルAg)	2 1 3	0.12	本発明

【0154】

表 6 で明らかなように、本発明の一般式 (III) で表されるメチン色素を用いたハロゲン化銀写真感光材料は高感度であり、さらに一般式 (IV) で表されるメチン色素を組み合わせて用いた場合には、極めて高感度、低カブリ（低残色）である。その傾向は八面体粒子よりも平板状粒子、硫黄増感乳剤よりもセレン増感

乳剤で著しく、試料 4 0 9 では際立った高感度かつ低残色を実現できている。

以上のように本発明の一般式 (I) で表されるメチン色素を 2 種組み合わせて使用した場合に限り、特異的に高感度、低残色な乳剤が得られ、さらにその効果は平板粒子乳剤と組み合わせた場合やセレン増感と組み合わせた場合により顕著であることを見出した。

#### 【0155】

##### 実施例 5

下記に示す方法で乳剤 1 ~ 4 を調製した。

##### (1) 乳剤 1 の調製

平均分子量 1 5 0 0 0 のゼラチンを含む水溶液 (水 1 2 0 0 m l、ゼラチン 7 . 0 g、K B r 4 . 5 g を含む) を 3 0 ° C に保って攪拌しながら、1 . 9 M A g N O <sub>3</sub> 水溶液と 1 . 9 M K B r 水溶液を 2 5 m l / m i n で 7 0 秒間のダブルジェット法により添加して平板状粒子の核を得た。この乳剤の内 4 0 0 m l を種晶とし、これに不活性ゼラチン水溶液 6 5 0 m l (ゼラチン 2 0 g、K B r 1 . 2 g を含む) を添加して 7 5 ° C に昇温し、4 0 分間熟成した。そして A g N O <sub>3</sub> 水溶液 (A g N O <sub>3</sub> 1 . 7 g を含む) を 1 分 3 0 秒間かけて添加し、続いて N H <sub>4</sub> N O <sub>3</sub> (5 0 w t %) 水溶液 7 . 0 m l と N H <sub>3</sub> (2 5 w t %) 7 . 0 m l を添加し、さらに 4 0 分間熟成した。

次に乳剤を H N O <sub>3</sub> (3 N) で p H 7 にして K B r 1 . 0 g を添加した後、1 . 9 M A g N O <sub>3</sub> 水溶液 3 6 6 . 5 m l と K B r 水溶液を、続いて 1 . 9 M A g N O <sub>3</sub> 水溶液 5 3 . 6 m l と K B r (K I を 3 3 . 3 m o l % 含む) 水溶液を、そして 1 . 9 M A g N O <sub>3</sub> 水溶液 1 6 0 . 5 m l と K B r 水溶液を p A g を 7 . 9 に保ちながら添加して、乳剤 1 を得た。

#### 【0156】

得られた乳剤 1 は、中間殻にヨウ化銀含有率が最も高い領域を有する三重構造粒子であり、アスペクト比の平均が 2 . 8 であり、アスペクト比 3 以上の平板状粒子の全投影面積に占める割合は 2 6 % であった。粒子サイズの変動係数は 7 % であり、粒子サイズの平均は球相当径で 0 . 9 8 μ m であった。

乳剤 1 を通常のプロキュレーション法により脱塩後、表 8 の増感色素を添加し

、その存在下で金・硫黄・セレン増感を最適に行った。

【0157】

(2) 乳剤2、3の調製

平均分子量15000のゼラチンを含む水溶液（水1200ml、ゼラチン7.0g、KBr4.5gを含む）を30℃に保って攪拌しながら、1.9M  $\text{AgNO}_3$  水溶液と1.9M KBr 水溶液を25ml/minで70秒間のダブルジェット法により添加して平板状粒子の核を得た。この乳剤の内350mlを種晶とし、これに不活性ゼラチン水溶液650ml（ゼラチン20g、KBr1.2gを含む）を添加して75℃に昇温し、40分間熟成した。そして $\text{AgNO}_3$  水溶液（ $\text{AgNO}_3$ 1.7gを含む）を1分30秒間かけて添加し、続いて $\text{NH}_4\text{NO}_3$ （50wt%）水溶液6.2mlと $\text{NH}_3$ （25wt%）6.2mlを添加し、さらに40分間熟成した。この乳剤をA乳剤とする。この後の工程を2通りで行うことにより、乳剤2と乳剤3を作り分けた。

まずこのA乳剤を $\text{HNO}_3$ （3N）でpH7にしてKBr1.0gを添加した後、1.9M  $\text{AgNO}_3$  水溶液366.5mlとKBr 水溶液を、続いて1.9M  $\text{AgNO}_3$  水溶液53.6mlとKBr（KIを33.3mol%含む）水溶液を、そして1.9M  $\text{AgNO}_3$  水溶液160.5mlとKBr 水溶液をpAgを8.3に保ちながら添加して、乳剤2を得た。

次にA乳剤を $\text{HNO}_3$ （3N）でpH7にしてKBr1.2gを添加した後、1.9M  $\text{AgNO}_3$  水溶液366.5mlとKBr 水溶液を、続いて1.9M  $\text{AgNO}_3$  水溶液53.6mlとKBr（KIを33.3mol%含む）水溶液を、そして1.9M  $\text{AgNO}_3$  水溶液160.5mlとKBr 水溶液をpAgを8.8に保ちながら添加して、乳剤3を得た。

【0158】

得られた乳剤2は、中間殻にヨウ化銀含有率が最も高い領域を有する三重構造粒子であり、アスペクト比の平均が6.7であり、アスペクト比6以上の平板状粒子の全投影面積に占める割合は80%、アスペクト比3以上100以下の平板状粒子の全投影面積に占める割合は95%であった。粒子サイズの変動係数は1%であり、粒子サイズの平均は球相当径で1.00 $\mu\text{m}$ であった。

得られた乳剤3は、中間殻にヨウ化銀含有率が最も高い領域を有する三重構造粒子であり、アスペクト比の平均が8.8であり、アスペクト比6以上の平板状粒子の全投影面積に占める割合は90%、アスペクト比3以上100以下の平板状粒子の全投影面積に占める割合は97%であった。粒子サイズの変動係数は13%であり、粒子サイズの平均は球相当径で1.13  $\mu\text{m}$ であった。

## 【0159】

乳剤2、乳剤3を通常のプロキュレーション法により脱塩後、表8の増感色素をそれぞれ添加し、その存在下で金・硫黄・セレン増感を最適に行った。

## 【0160】

## (3) 乳剤4の調製

0.05モルのKBrを有する0.8%低分子量(分子量15000)ゼラチン溶液1.5リットルに攪拌しながらダブルジェット法で0.5Mの $\text{AgNO}_3$ 溶液と、同じく0.5MのKBr溶液とを15ml、15秒間添加する。この間、ゼラチン溶液は40℃に保たれた。この時、ゼラチン溶液のpHは5.0であった。添加後75℃に昇温した。10%のトリメリット化ゼラチン(トリメリット化率95%)溶液220mlが添加された後、乳剤を20分間熟成した。その後0.47Mの $\text{AgNO}_3$ 溶液を80ml添加した。

さらに、10分熟成した後、60分間に150gの $\text{AgNO}_3$ と、pBrを2.55に保つようにKIを5モル%含むKBr溶液が加速された流量で(終了時の流量が開始時の流量の19倍)コントロールダブルジェット法で0mVに保たれて添加された。添加終了後、10%KI溶液を30ml添加した。その後、1N NaOHを添加して乳剤のpHを7.2にした後、0.5Mの $\text{AgNO}_3$ 溶液327mlと黄血塩の $10^{-2}\text{M}$ 溶液を16.4ml添加し、0.5MのKBr溶液327mlを、20分間で電位0mVでコントロールダブルジェット法で添加した。(シェル形成)その後、乳剤を35℃まで冷却し、通常のプロキュレーション法で水洗し、40℃にて脱イオンされたアルカリ処理骨ゼラチン80gと2% $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ を40ml添加し、溶解しpHを6.5、pAgを8.6に調製後、冷暗所に保存した。

## 【0161】

この平板粒子は、その投影面積円相当直径（以後、円相当径と言う）の変動係数が15%で、円相当径は2.5  $\mu\text{m}$ 、平均の厚みは0.10  $\mu\text{m}$ であり（アスペクト比25）、ヨウ化銀を5.7モル%含むヨウ臭化銀であった。

乳剤4を通常のプロキュレーション法により脱塩後、表8の増感色素を添加し、その存在下で金・硫黄・セレン増感を最適に行った。

【0162】

#### （4）塗布試料の作製

下塗り層を設けてあるトリアセチルセルロースフィルム支持体に、表7に示すような乳剤層および保護層を塗布し、試料501から508を作成した。

【0163】

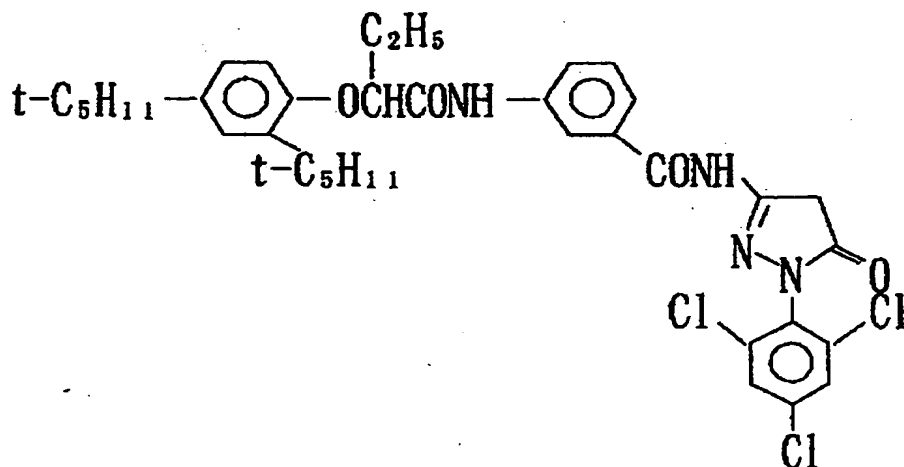
【表7】

表7 乳剤塗布条件

<p>（1）乳剤層</p> <p>乳剤1～4（使用色素は表8参照）</p> <p>下記のカプラー</p>	<p>銀量 2.1 <math>\times 10^{-1}</math>モル/<math>\text{m}^2</math></p> <p>1.5 <math>\times 10^{-1}</math>モル/<math>\text{m}^2</math></p>
<p>（2）保護層</p> <p>ゼラチン</p> <p>2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩</p>	<p>1.80 g/<math>\text{m}^2</math></p> <p>0.08 g/<math>\text{m}^2</math></p>

【0164】

【化24】



## 【0165】

これらの試料にセンシトメトリー用露光（1／100秒）を与え、下記のカラー現像処理を行った。

## 【0166】

処 理 方 法				
工程	処理時間	処理温度	補 充 量	タンク容量
発色現像	2分45秒	38℃	33ml	20リットル
漂 白	6分30秒	38℃	25ml	40リットル
水 洗	2分10秒	24℃	1200ml	20リットル
定 着	4分20秒	38℃	25ml	30リットル
水洗（1）	1分05秒	24℃	(2) から(1) への 向流配管方式	10リットル
水洗（2）	1分00秒	24℃		10リットル
安 定	1分05秒	38℃	25ml	10リットル
乾 燥	4分20秒	55℃		

補充量は35mm巾1m長さ当たり

次に、処理液の組成を記す。

## 【0167】

(発色現像液)	母液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン五酢酸	1.0	1.1
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	3.0	3.2
亜硫酸ナトリウム	4.0	4.4
炭酸カリウム	30.0	37.0
臭化カリウム	1.4	0.7
ヨウ化カリウム	1.5 mg	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4	2.8
4-[N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルア ミノ]-2-メチルアニリン硫酸塩	4.5	5.5
水を加えて	1.0リットル	1.0リットル



p H 10.05 10.05

【0168】

(漂白液)	母液 (g)	補充液 (g)
エチレンジアミン四酢酸第二鉄ナトリウム三水塩	100.0	120.0
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	10.0	11.0
臭化アンモニウム	140.0	160.0
硝酸アンモニウム	30.0	35.0
アンモニア水 (27%)	6.5ml	4.0ml
水を加えて	1.0リットル	1.0リットル
p H	6.0	5.7

【0169】

(定着液)	母液 (g)	補充液 (g)
エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩	0.5	0.7
亜硫酸ナトリウム	7.0	8.0
重亜硫酸ナトリウム	5.0	5.5
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (70%)	170.0ml	200.0ml
水を加えて	1.0リットル	1.0リットル
p H	6.7	6.6

【0170】

(安定液)	母液 (g)	補充液 (g)
ホルマリン (37%)	2.0ml	3.0ml
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニル エーテル (平均重合度 10)	0.3	0.45
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05	0.08
水を加えて	1.0リットル	1.0リットル
p H	5.8~8.0	5.8~8.0

【0171】

処理済みの試料のマゼンタ濃度測定し、感度を評価した。

感度はカブリ濃度より 0.2 高い濃度を与える露光量の逆数で定義し、各試料

の感度は試料 5 0 1 の値を 1 0 0 とした相対値で表した。

各試料に使用した乳剤および増感色素と各試料の感度の結果を後掲の表 8 に示す。

【 0 1 7 2 】

【表 8】

表 8 平板状粒子のアスペクト比の効果

試料	乳剤 (平均アスペクト比)	色素 (添加量: $\times 10^{-4}$ モル / モル Ag)		感度	備考
5 0 1	1 (2. 8)	IV-9(3.1)	S-2(0.98)	1 0 0	比較例
5 0 2	1 (2. 8)	IV-9(3.1)	III-8(0.98)	1 3 0	本発明
5 0 3	2 (6. 7)	IV-9(4.1)	S-2(1.3)	1 1 5	比較例
5 0 4	2 (6. 7)	IV-9(4.1)	III-8(1.3)	1 5 5	本発明
5 0 5	3 (8. 8)	IV-9(5.3)	S-2(1.7)	1 2 6	比較例
5 0 6	3 (8. 8)	IV-9(5.3)	III-8(1.7)	1 9 3	本発明
5 0 7	4 (2 5)	IV-9(7.1)	S-2(2.2)	1 3 2	比較例
5 0 8	4 (2 5)	IV-9(7.1)	III-8(2.2)	2 0 5	本発明

【 0 1 7 3 】

表 8 より、本発明の一般式 (III) で表されるメチン色素と一般式 (IV) で表されるメチン色素を組み合わせて用いた場合には、比較例の乳剤に比べて著しく感度が向上していることが明らかである。さらに乳剤が高アスペクト比になるほど感度は高くなるが、特にアスペクト比 8 以上の平板状粒子において本発明の乳剤は感度向上が顕著である。

以上のように本発明の一般式 (I) で表されるメチン色素を 2 種組み合わせて使用した場合に限り、特異的に高感度な乳剤が得られ、その効果はアスペクト比の高い平板状粒子との組み合わせ、特にアスペクト比 8 以上の平板状粒子との組み合わせにおいて顕著であることを見出した。

【 0 1 7 4 】

#### 【発明の効果】

本発明の構成により、乳剤の溶解経時安定性が高く、高感度で粒状性に優れ、迅速処理においても処理後の残色の少ないハロゲン化銀写真感光材料を得ること

特2001-021719

ができる。

【書類名】

要約書

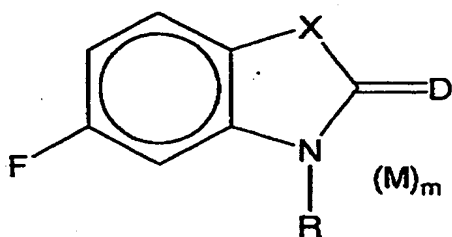
【要約】

【課題】乳剤の溶解経時安定性が高く、高感度で粒状性に優れ、迅速処理においても処理後の残色の少ないハロゲン化銀写真感光材料を提供する。

【解決手段】支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有し、該乳剤層のハロゲン化銀乳剤が下記一般式（I）の増感色素を少なくとも2種含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式（I）

【化1】



式中、Xは酸素原子、硫黄原子、セレン原子またはNR'を表し、RおよびR'は置換または無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表す。Dはメチン色素を形成するのに必要な基を表す。Mは対イオンを表し、mは分子内の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表す。

【選択図】 選択図なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名 富士写真フイルム株式会社